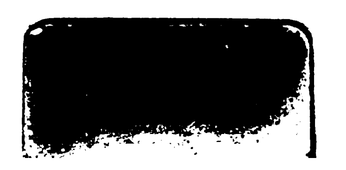
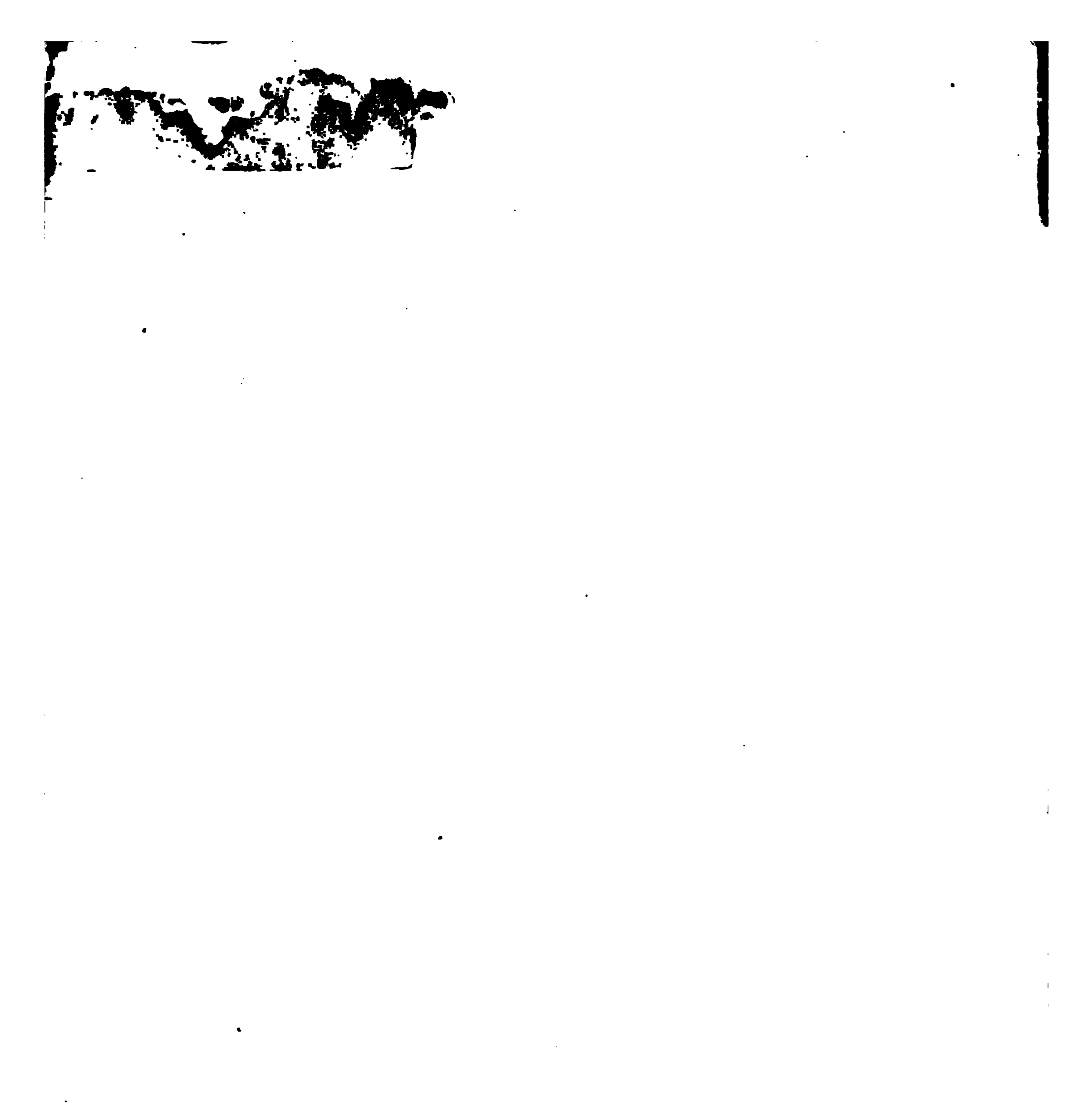






HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

II. ABTHEILUNG.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

II. ABTHEILUNG.

SPECIELLER THEIL: AROMATISCHE REIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Aromatische Reihe.

(Litteratur: LADENBURG, Theorie der aromatischen Verbindungen 1876.) — Als Stammsubstanz der aromat. Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 zu betrachten, von welchem diese Verbindungen sich sämmtlich ableiten lassen durch Vertretung von Wasserstoff. Die 6 Kohlenstoffatome des Benzols sind ringförmig mit einander verbunden, und zwar kann entweder jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen Atomen so zusammenhängen, dass die Atome abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung mit einander verkettet sind (Fig. 1), oder es kann jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein (Fig. 2 oder 3). Es bleibt daher an jedem C-Atome nur eine Affinität frei, und wird dieselbe durch Wasserstoff gebunden, so erhält man den gesättigten, aromatischen Kern: Benzol (KEKULÉ, *A.* 137, 129).

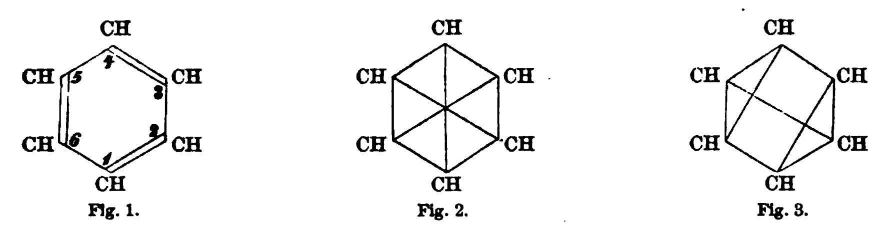


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Vergleicht man die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes mit der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile, so lässt sich die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes (aus seinen Bestandtheilen) berechnen. Dieselbe ist bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen negativ. Wie THOMSEN (*B.* 13, 1808) gezeigt hat, kann die Bildungswärme aller Kohlenwasserstoffe durch eine Formel ausgedrückt werden, sobald nur die Bindungsform der Kohlenstoffatome bekannt ist. Je nachdem man nun im Benzol 3 einfache und 3 doppelte oder 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome annimmt, erhält man die theoretische Bildungswärme des Benzols = — 60,360 Cal. oder = — 16,650 Cal. Die Verbrennung von C_6 und H_6 liefert 786,840 Cal. und folglich ist die theoretische Verbrennungswärme des Benzols = 846,040 Cal. oder = 802,330 Cal. Gefunden wurden = 805,800 Cal., eine Zahl, die mit der Theorie nur dann stimmt, wenn im Benzol 9 einfache Bindungen angenommen werden. — Zu demselben Schlusse führen rein chemische Gründe. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ entsteht Carboxytartronsäure $OH.C_3(CO_2H)_3$. Diese Reaktion ist nur zu erklären, wenn 1 Kohlenstoffatom bereits mit 3 anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist (BARTH, *M.* 1, 879).

Der geschlossene Benzolkern zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus: bei der Einwirkung der kräftigsten Reagenzien (Cl, HNO_3) wird meist nur eine Substitution des Wasserstoffes bewirkt. Eine Sprengung des Sechseckes tritt nur ganz ausnahmsweise ein. Der Wasserstoff im Benzol kann leicht durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe und den Schwefelsäurerest (SO_3H) u. s. w. vertreten werden. Diese Derivate sind sehr beständig. Es gelingt nicht, durch blofses Kochen von gechlortem, jodirtem Benzol oder von Benzolsulfonsäure $C_6H_5(HSO_3)$ mit Alkali- oder Silberlösungen eine doppelte Umsetzung zu bewirken. Erst beim Erhitzen auf 300—400° von Brombenzol C_6H_5Br mit Blutlaugensalz, von Jodbenzol mit Cyansilber u. s. w. (MERZ, WEITH, *B.* 10, 746) tritt eine Umsetzung ein. Die Benzolsulfonsäure wird nur durch Schmelzen mit Aetzkali in Phenol übergeführt. $C_6H_5(HSO_3) +$

$2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O$. — Die für die aromatische Reihe so sehr charakteristischen Nitroverbindungen gehen bei der Reduktion in basische Amidoderivate über

C_6H_6	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_5(NH_2)$
Benzol	Nitrobenzol	Amidobenzol (Anilin).

Durch Vertretung von Wasserstoff im Benzolkern durch Hydroxylgruppen entstehen die der aromatischen Reihe eigenthümlichen Phenole

$C_6H_5(OH)$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Die Homologen des Benzols entstehen durch Eintritt von Alkyl C_nH_{2n+1} an die Stelle von Wasserstoff. Da diese Vertretung in verschiedener Weise geschehen kann, indem nämlich die Alkyle verschieden constituirt sein können und eine wechselnde Anzahl von H-Atomen im Kern vertreten können, so sind zahlreiche Isomerien möglich:

$C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$	$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5(C_2H_5)$
Methylbenzol (Toluol).	Dimethylbenzol	Aethylbenzol
$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4 \langle {CH_3 \atop C_2H_5}$	$C_6H_5.(CH_2.CH_2.CH_3)$
Trimethylbenzol	Methyläthylbenzol	Propylbenzol

$$C_6H_5\left(CH \langle {CH_3 \atop CH_3}\right)$$
Isopropylbenzol.

In all' diesen Homologen bewahren die Wasserstoffatome im Kerne denselben Charakter wie im Benzol, d. h. sie werden leicht durch Cl, Br u. s. w. ausgewechselt, und die gebildeten Derivate sind sehr beständig. Die Wasserstoffatome der Seitenketten zeigen dagegen ganz das Verhalten der Wasserstoffatome in den Fettkörpern: beim Behandeln mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird in ihnen der Wasserstoff nicht durch NO_2 oder HSO_3 vertreten, wohl aber gelingt eine Substitution des H durch Cl oder Br. Es ist zu diesem Zwecke aber erforderlich, das Haloïd in höherer Temperatur einwirken zu lassen. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt das Haloïd in den Kern:

$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$
Toluol	Chlortoluol	Benzylchlorid (entsteht in der Wärme).

Die Derivate mit Chlor im Kerne zeigen dieselbe Beständigkeit wie die Chlorderivate des Benzols, während das Benzylchlorid und alle analog constituirten Körper mit Leichtigkeit doppelte Zersetzungen eingehen.

$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$

Ersetzt man in der Seitenkette den Wasserstoff durch HO, so resultiren Alkohole, in jeder Hinsicht den Fettalkoholen vergleichbar. Sie können bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren übergehen.

Die Homologen des Benzols unterscheiden sich vom Benzol sehr auffallend im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während Benzol von diesen kaum angegriffen wird, liefern alle Homologen leicht Säuren, indem die ganze Seitenkette durch Carboxyl ersetzt wird. Die Länge der Seitenkette kommt hierbei nicht in Betracht; die Kohlenwasserstoffe

$$C_6H_5.CH_3 \quad C_6H_5.C_2H_5 \quad C_6H_5.C_3H_7 \quad C_6H_5.C_5H_{11} \ldots$$

geben alle bei der Oxydation nur Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Enthält ein Kohlenwasserstoff 2 oder mehr Seitenketten, so kann die Oxydation schrittweise geschehen, stets aber so, dass eine Seitenkette zu CO_2H verbrennt. Durch verdünnte Salpetersäure wird in den Kohlenwasserstoffen mit 2 Seitenketten nur die eine, mit 3 Seitenketten werden höchstens 2 Seitenketten zu CO_2H oxydirt. Chromsäuremischung führt stets alle Seitenketten in CO_2H über.

$$C_6H_4 \langle {C_2H_5 \atop C_2H_5} \text{ giebt mit verd. Salpetersäure } C_6H_4 \langle {C_2H_5 \atop CO_2H}$$

$$C_6H_4 \langle {C_2H_5 \atop C_2H_5} \text{ giebt mit Chromsäure } C_6H_4 \langle {CO_2H \atop CO_2H}.$$

Treten an die Stelle von Wasserstoff im Benzol ungesättigte Radikale, so resultiren

ungesättigte aromatische Verbindungen. Sie verhalten sich, soweit sich das auf die Seitenkette bezieht, durchaus wie die analogen Fettkörper.

$$C_6H_5.CH:CH_2 \quad C_6H_5.C\vdots CH \quad C_6H_5.CH:CH.CO_2H.$$

Es kann endlich der Wasserstoff im Benzol durch Benzolreste substituirt werden; dann entstehen die höheren Kohlenwasserstoffe

CH CH CH CH
CH C—C CH
CH CH CH CH

$C_{12}H_{10}$ Diphenyl ($C_6H_5.C_6H_5$)

CH CH
C
CH CH
CH CH
C
CH CH

$C_{10}H_8$ Naphtalin ($C_6H_4.C_2.C_6H_4$).

Die Isomerie der aromatischen Reihe wird nicht allein bedingt durch die relative Stellung der substituirenden Körper im Kerne oder in der Seitenkette, sondern auch durch die verschiedene Stellung der substituirenden Körper im Kerne gegen einander, sobald zwei oder mehr Atome Wasserstoff im Kerne ersetzt werden. Eine Verbindung C_7H_7Cl existirt in vier isomeren Formen, insofern dem Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ drei, und dem Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ eine Form entspricht:

CH	CH	CCl	CH
CH CH	CH CCl	CH CH	CH CH
CH CCl	CH CH	CH CH	CH CH
C.CH_3	C.CH_3	C.CH_3	C.CH_2Cl
Orthochlortoluol	Metachlortoluol	Parachlortoluol	Benzylchlorid.

Eine eingehende Untersuchung aller aromatischen Verbindungen hat gezeigt, dass ausnahmslos Monoderivate (d. h. solche, in denen ein Atom Wasserstoff des Benzols durch irgend eine Substanz vertreten ist), nur in einer Form existiren, alle Diderivate aber in drei isomeren Formen. Werden drei oder vier Atome Wasserstoff durch denselben Stoff vertreten, so sind ebenfalls je 3 Isomere möglich, werden aber 5 oder alle 6 Atome Wasserstoff durch ein und denselben Stoff substituirt, so existirt wiederum nur je eine isomere Form. Diese Thatsachen ergeben sich ungezwungen aus der Annahme, dass das Sechseck des Benzols symmetrisch construirt ist.

Dass von den 6 Wasserstoffatomen im Benzol wenigstens 4 unter einander gleichwerthig sind, hat LADENBURG (*B.* 7, 1684) folgendermaſsen bewiesen. Aus dem Phenol wird durch Behandeln mit PBr_5 Brombenzol C_6H_5Br gewonnen und dieses (mit Na und CO_2) in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ übergeführt. Befindet sich im Phenol das Hydroxyl an der Stelle des Wasserstoffatoms a, so ist im Brombenzol das Brom und in der Benzoësäure das Carboxyl ebenfalls in a vorhanden. Von der Benzoësäure leiten sich nun drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ ab, welche das Carboxyl bei a und die Hydroxylgruppe an den Stellen b, c und d enthalten. Alle drei Säuren können in CO_2 und ein und dasselbe Phenol gespalten werden. Es werden demnach Phenole erhalten, welche die HO-Gruppe bei b, c und d enthalten, und da sie mit dem als Ausgangspunkt gewählten Phenol (mit der HO-Gruppe bei a) identisch sind, so sind a, b, c und d gleichwerthig.

Im Benzol sind 2 Wasserstoffatompaare einem fünften Wasserstoffatome a gegenüber symmetrisch. Das Thymol $C_{10}H_{14}O$ wird von Salpetersäure in Dinitrothymol $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$ übergeführt, das durch Reduktion in Diamidothymol $C_{10}H_{12}(NH_2)_2O$ übergeht. Letzteres giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$. Andrerseits gewinnt man aus Thymol, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$, das mit Brom in Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2$ und dann mit Kali in dasselbe Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ umgewandelt werden kann. Thymol ist Methylpropylphenol und seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch das Schema:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H

Da beim Uebergange von Thymol in Thymochinon die HO-Gruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, so ist im Oxythymochinon, entstanden durch Oxydation von Thymol und darauf folgende Bromirung, ein Chinonsauerstoff bei c vorhanden, das andere Sauerstoffatom möge bei e und das Hydroxyl bei d stehen.

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	O	(OH)	O	H	(1)

Bei der Bildung von Thymochinon aus Diamidothymol werden beide NH_2-Gruppen gegen Sauerstoff ausgewechselt, während die HO-Gruppe unverändert bei c bleibt. Es ist aber unentschieden, welche Stellungen die NO_2-, NH_2-Gruppen und schliefslich die Sauerstoffatome einehmen. Für das aus Dinitrothymol gewonnene Oxythymochinon sind dann 3 Fälle möglich.

	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	O	H	(2)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	H	O	(3)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	O	O	(4)

Da nun die auf beide Weisen erhaltenen Oxythymochinone identisch sind, so müssen in Formel 2 die Wasserstoffatome c und d symmetrisch sein gegen a, b, e, f, — in Formel 3 c und d, sowie e und f, symmetrisch gegen a und b, — in Formel 4 endlich c, d und f symmetrisch gegen a, b, e (LADENBURG, Theorie arom. Vrb. p. 14). Einen neuen Beweis für diese Verhältnisse liefern folgende Thatsachen (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). Dinitrothymol wird von PCl_5 in Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ übergeführt. Letzteres wird durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Chloroxythymochinon $C_{10}H_{10}Cl(OH)O_2$ übergeführt, das Chloroxythymochinon endlich durch Kali in Dioxythymochinon $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$. Ist Thymol:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H,

so ist Chlordinitrocymol:

	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	Cl	(NO_2)	(NO_2)	H

und folglich im Oxythymochinon das Hydroxyl auch bei c. Das Dioxythymochinon kann dann sein:

C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	OH	O
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	OH	O	O

Aus Dinitrothymol erhält man Diamidothymol, das durch Oxydation in Oxythymochinon und dann in dasselbe Dioxythymochinon übergeht. Da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, so kann das so dargestellte Dioxythymochinon sein:

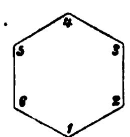
C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	OH	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	OH	O

Wie man auch diese 6 Formeln combiniren mag, sie zeigen nothwendig, dass im Benzol 2 Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

HÜBNER und PETERMANN (*A.* 149, 129) haben aus gebromter Benzoësäure $C_6H_4Br.CO_2H$ zwei verschiedene Bromnitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)Br.CO_2H$ dargestellt, die aber bei der Reduktion dieselbe Orthoamidobenzoësäure lieferten. Daraus folgt, dass die 2 durch die Nitrogruppe eingenommenen Wasserstoffatome symmetrisch zu dem durch CO_2H (in der Benzoësäure) vertretenen Wasserstoff gelagert sind.

WROBLEVSKY (*A.* 192, 196) hat aus Acetparatoluidin $C_6H_4(CH_3)(N.C_2H_3O.H)$ durch Bromiren Bromacettoluid $C_6H_3Br(CH_3).(NC_2H_3O.H)$ und daraus durch Nitriren ein Bromnitroacettoluid $C_6H_2Br(NO_2)CH_3(N.C_2H_3O.H)$ dargestellt, das mit Kali in Essigsäure und Bromnitrotoluidin $C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)NH_2$ zerfällt. Durch Salpetrigäther gewinnt man aus diesem Körper Bromnitrotoluol $C_6H_3Br(NO_2)CH_3$, hieraus durch Reduktion Toluidin $C_6H_4(N_2)CH_3$ und aus diesem endlich Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, identisch mit demjenigen, welches aus dem oben erwähnten Bromacettoluid entsteht, beim Ersetzen der Gruppe $NC_2H_3O.H$ durch Wasserstoff. In dem Bromtoluol aus Bromacettoluid steht aber offenbar das Brom an einer anderen Stelle als in dem Bromtoluol aus Bromnitrotoluol. Da nun

beide Bromtoluole identisch sind, so steht das Brom in den beiden Bromtoluolen an 2 Stellen, die symmetrisch sind zu dem durch CH_3 vertretenen Wasserstoff. Toluol geht durch Oxydation glatt in Benzoësäure über. WROBLEVSKY's Bromtoluole geben bei der Oxydation die Brombenzoësäure von HÜBNER und PETERMANN. Die im Bromtoluol durch Brom eingenommenen Wasserstoffatome sind demnach verschieden von denen, welche in HÜBNER und PETERMANN's Bromnitrobenzoësäuren durch die NO_2-, (resp. NH_2)-Gruppe eingenommen werden. Im Toluol sind folglich 2 Paare Wasserstoffatome symmetrisch zu CH_3 gelagert. Die Thatsache der symmetrischen Lagerung des Wasserstoffes lässt sich bequem veranschaulichen durch die Annahme eines regelmäfsigen Sechsecks.



Man sieht dann leicht ein, dass eine Vertretung der Wasserstoffatome bei 1 und 2 völlig übereinstimmt mit einer Vertretung bei 1 und 6. Ebenso ist die Vertretung von 1 und 3 identisch mit 1 und 5. Die Stellung 1, 4 kommt nur einmal vor. Man bezeichnet als Orthoverbindungen diejenigen Derivate des Benzols, in welchen zwei benachbarte Wasserstoffatome (o = 1, 2) vertreten sind. Metaverbindungen entsprechen der Stellung m = 1, 3; Paraverbindungen sind p = 1, 4. Dass Paraverbindungen wirklich die Constitution 1, 4 haben, folgerte LADENBURG (*B.* 2, 140) aus den Versuchen von HÜBNER und PETERMANN (s. oben). Metabrombenzoësäure giebt nämlich beim Nitriren zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren, welche bei der Reduktion ein und dieselbe Orthoamidobenzoësäure liefern. Dies ist nur möglich, wenn Metabrombenzoësäure

Br (3), CO_2H (1) oder Br (2), CO_2H (1)

ist, denn dann sind die 2 isomeren Bromnitrobenzoësäuren:

Br, NO_2, CO_2H und NO_2, Br, CO_2H oder NO_2, Br, CO_2H und NO_2, Br, CO_2H

und man erhält für die identischen Amidobenzoësäuren:

NH_2, CO_2H und NH_2, CO_2H oder NH_2, CO_2H und NH_2, CO_2H

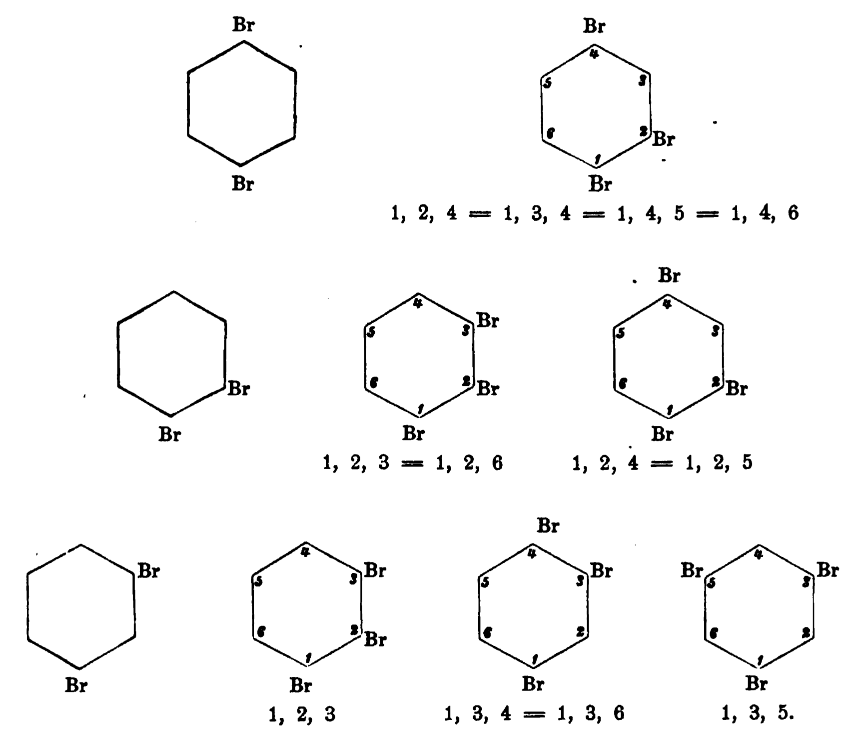
Ist nun Metabrombenzoësäure = 1, 3, so ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 2, und folglich bleibt für die Parastellung nur 1, 4. Oder: Metabrombenzoësäure ist = 1, 2, dann ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 3 und die Parasäure wiederum = 1, 4.

Wollte man der Metabrombenzoësäure die Form 1, 4 geben, so würde man für die isomeren Bromnitrobenzoësäuren erhalten

Br — CO_2H; Br, NO_2 — CO_2H = NO_2, Br — CO_2H oder Br, NO_2 — CO_2H = NO_2, Br — CO_2H

Durch Reduktion der Nitrogruppe und Elimination des Broms erhielte man aber zwei verschiedene Amidosäuren 1, 3 (= 1, 5) oder 1, 2 (= 1, 6). Die Metastelle kann also nicht = 1, 4 sein.

Die Parastellung ist aus obigen Thatsachen festgestellt; zweifelhaft bleiben die Meta- und Orthostellung. KÖRNER (*G.* 4, 443) zeigte an dem Verhalten der gebromten Benzole, dass Orthokörper nothwendig die Stellung = 1, 2, Metakörper = 1, 3 haben. Zunächst ergiebt sich nämlich, dass wenn man in einem Diderivat des Benzols, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch denselben Stoff ersetzt sind, ein drittes Wasserstoffatom durch diesen Stoff substituirt von einem Parakörper nur ein Triderivat, von einem Orthokörper zwei und von einem Metakörper drei Triderivate sich ableiten lassen.



Das Tribrombenzol 1, 3, 4 (= 1, 2, 4) wird sich, wie man sieht, aus allen Dibrombenzolen darstellen lassen. Der Versuch hat das vollkommen bestätigt (KÖRNER; WROBLEVSKY). Dieses Tribrombenzol schmilzt bei 44° und siedet bei 275°.

Durch Behandeln von zweifach gebromtem Anilin $C_6H_3Br_2.NH_2$ mit Salpetrigäther entsteht flüssiges Dibrombenzol (Siedep.: 219°). Dies ist eine Metaverbindung, denn es giebt beim Behandeln mit Salpetersäure zwei isomere Dibromnitrobenzole $C_6H_3Br_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 61,6° und 82,6°). Aufserdem existirt ein drittes Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), das durch Vertretung von NO_2 gegen H, dasselbe Dibrombenzol liefert.

Aus dem Dibromnitroanilin $C_6H_3Br_2(NO_2)NH_2$ (Schmelzp.: 202,5°) entsteht durch

Salpetrigäther das oben erwähnte Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), folglich sind im Dibromnitroanilin die Bromatome in der Metastellung (1, 3). Orthodibrombenzol (Schmelzp.: — 1°, Siedep.: 223°) wird von Salpetersäure in Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 58°) übergeführt, und dieses giebt beim Behandeln mit Ammoniak Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°), welches durch Brom in das Dibromnitroanilin (Schmelzp.: 202,5°) übergeht. Im Bromnitroanilin steht natürlich das Bromatom zu der NH_2-Gruppe in derselben (Ortho-)Stellung wie im Orthodibrombenzol, und dasselbe ist der Fall mit dem einen Bromatom im Dibromnitroanilin. Wird nun in Letzterem die NH_2-Gruppe durch Brom, die NO_2-Gruppe durch H vertreten, so entsteht ein neues bei 87,4° schmelzendes Tribrombenzol. In demselben sind 2 Bromatome in der Metastellung und wiederum 2 Bromatome auch in der Orthostellung. Dasselbe kann nicht 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) sein, denn ein solches schmilzt bei 44°. Es kann aber auch nicht 1, 3, 5 sein, denn dann müssten alle Bromatome in der Metastellung sein, folglich kann es nur 1, 2, 3 sein. Damit ist aber bewiesen, dass Orthodibrombenzol = 1, 2 ist.

Ein ähnlicher Beweis ist von GRIESS geliefert worden (*B.* 7, 1226). Es giebt Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$, welche beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ zerfallen. Das bei 140° schmelzende Phenylendiamin entsteht nur aus einer Diamidobenzoësäure, es ist also ein Paraderivat, — das bei 99° schmelzende $C_6H_4(NH_2)_2$ entsteht aus zwei Diamidobenzoësäuren, ist also ein Orthoderivat, — das bei 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht aus drei Diamidobenzoësäuren (vrgl. WURSTER, *B.* 7, 148 und 213) und ist also ein Metaderivat.

Andere Beweise für die Ortsstellung in den aromatischen Verbindungen ergeben sich aus der Constitution des Mesitylens (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$ und dem Verhalten des Naphthalins gegen Oxydationsmittel. Schon die glatte Bildung des Mesitylens aus Aceton $(CH_3)_2CO$ spricht für eine symmetrische Constitution desselben (BAEYER, *A.* 140, 306). Dass die 3 H-Atome im Mesitylen unter einander gleichwerthig sind, bewies LADENBURG (*A.* 179, 163). Dieselben mögen als a, b, c bezeichnet werden, und in dem durch Nitriren aus Mesitylen gewonnenen Dinitromesitylen seien a und b durch NO_2 ersetzt. Das aus Dinitromesitylen durch Reduktion erhaltene Nitroamidomesitylen (MAULE) sei:

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{H}.$$

Dasselbe kann durch Nitriren in ein Dinitroamidomesitylen übergeführt werden, und dies kann nur sein:

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{NO_2}.$$

Beim Behandeln mit Salpetrigäther giebt es Dinitromesitylen

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{NO_2},$$

identisch mit dem früher erhaltenen. Folglich ist b = c.

Das durch Nitriren von Mesitylen erhaltene Nitromesitylen ist identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Salpetrigäther auf das oben erwähnte Amidonitromesitylen. Nitromesitylen ist folglich:

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{H}.$$

Durch Reduktion erhält man daraus Amidomesitylen (Mesidin) und aus diesem durch Nitriren Nitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NH_2}\ \overset{b}{NO_2}\ \overset{c}{H}\ \text{oder}$$
$$C_6(CH_3)\ NH_3\ H\ NO_2.$$

Diese beiden Formeln sind aber identisch, da b = c ist. Da nun aber das Nitromesidin identisch ist mit dem früher erwähnten Nitroamidomesitylen von MAULE und folglich:

$$C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NH_2}\ \overset{b}{NO_2}\ \overset{c}{H}\ \text{gleich}\ C_6(CH_3)_3\ \overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{NH_2}\ \overset{c}{H}$$

so ist a = b oder: alle drei dem Benzolkerne angehörigen H-Atome des Mesitylens sind gleichwerthig.

Das Mesitylen ist demnach $= C_6H_3\underset{1}{(CH_3)}\underset{3}{(CH_3)}\underset{5}{(CH_3)}$, Ersetzt man darin eine CH_3-Gruppe durch H, so erhält man Isoxylol $C_6H_4(CH_3)_2$, unzweifelhaft eine Metaverbindung, ebenso wie die aus Isoxylol entstehende Isophthalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Das Naphtalin kann als eine Aneinanderlagerung von 2 Sechsecken betrachtet

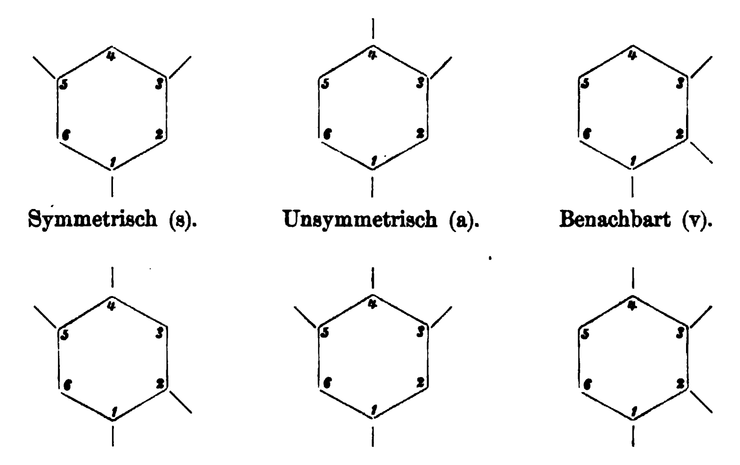
werden. Bei der Oxydation wird ein Sechseck zerstört, es bleiben davon nur 2 C-Atome am anderen Sechseck haften.

CH CH
C
CH 1 2 CH
CH C CH
CH CH

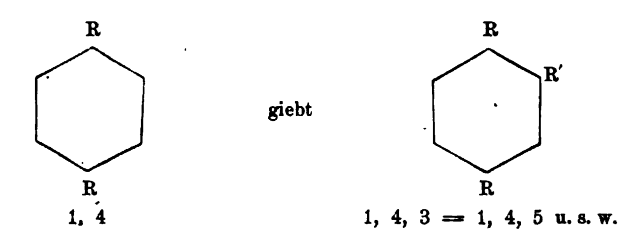
Bei der Oxydation trennen sich zwei C-Atome vom Sechseck 2 ab, während die zwei anderen C-Atome dieses Sechseckes in Carboxyl übergehen. Man erhält Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$; diese ist daher eine Orthoverbindung (GRAEBE).

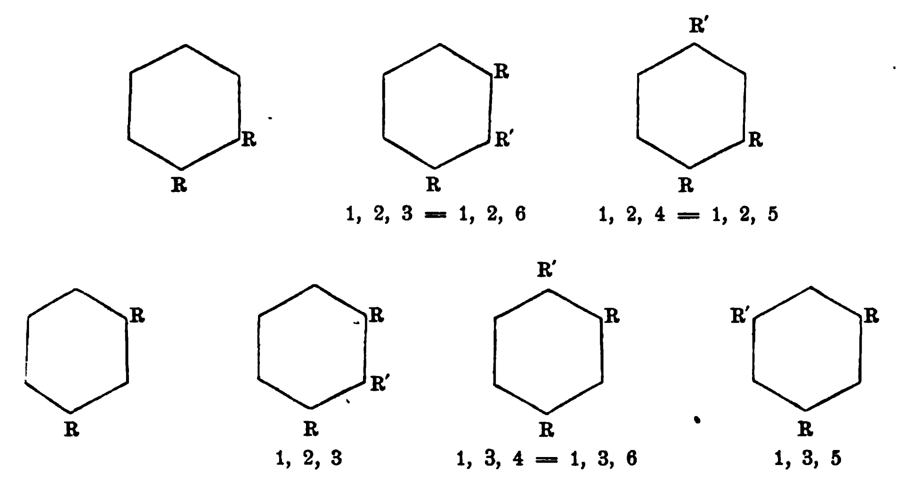
Die Derivate der Parareihe zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als jene der Meta- oder Orthoreihe. Die Orthoverbindungen sind mit den Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als die isomeren p- oder m-Körper (FITTIG, *A.* 168, 244). Sehr auffallend zeigt sich dies an der Salicylsäure, Phtalsäure, o-Nitrophenol u. a. Das Verhalten kann sogar zur Trennung der o-Derivate, namentlich von den p-Derivaten, benutzt werden. — p- und m-Derivate werden vom Chromsäuregemisch leicht oxydirt, und zwar so, dass die C- und H-haltende Seitenkette in CO_2H übergeht. Orthoderivate werden dadurch völlig oxydirt, d. h. zu CO_2, H_2O und Essigsäure u. s. w. Eine glatte Oxydation der o-Körper gelingt nur durch verd. Salpetersäure oder Chamäleonlösung.

Werden im Benzol 3 oder 4 H-Atome vertreten, so kann dies in dreierlei Weise geschehen. Man erhält entweder ein Derivat von symmetrischer (s) Constitution (1, 3, 5 oder 1, 2, 4, 5), von unsymmetrischer (a) (1, 3, 4 oder 1, 3, 4, 5) oder benachbarter (v) (1, 2, 3 oder 1, 2, 3, 4) Constitution.


Symmetrisch (s). Unsymmetrisch (a). Benachbart (v).

Tritt derselbe Stoff (R) drei- oder viermal an die Stelle von Wasserstoff in das Benzol ein, so sind je drei Isomere möglich. Werden nur 2 H-Atome durch dieselbe Substanz, das dritte H-Atom aber durch einen andern Stoff (R') ersetzt, so sind 6 Triderivate $C_6H_3R_2R'$ möglich, 1 vom Paraderivat, 2 vom Orthoderivat 3 vom Metaderivat.





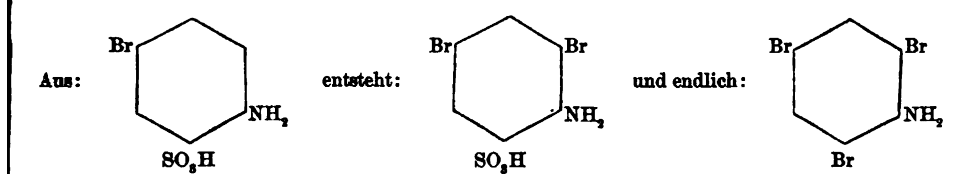
Werden drei H-Atome im Benzol durch drei verschiedene Stoffe vertreten, so sind 10 Isomere möglich. Bei der direkten Bildung von Triderivaten des Benzols werden stets 3 unsymmetrisch gelagerte H-Atome vertreten (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1061; *A.* 192, 219). Sind im Benzol bereits drei H-Atome durch denselben Stoff vertreten, und es wird ein viertes H-Atom durch einen andern Körper vertreten, so sind 6 Isomere möglich u. s. w.

Ist im Benzol ein Wasserstoffatom (angenommen bei 1) bereits substituirt, so nimmt ein neu eintretender Körper eine Stellung ein, welche abhängt von der Natur des bei 1 befindlichen Stoffes. Ist bei 1 ein mehr basischer Körper vorhanden: NH_2, HO, CH_3, CH_2..., aber auch Cl, J, Br, so wird (beim Behandeln mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure) ein Paraderivat gebildet, neben wechselnden Mengen des Orthoderivates. Befindet sich in 1 ein saurer Körper: CO_2H, SO_3H, SO_2.., COH, $CO.CH_3$ oder NO_2 so entsteht vorzugsweise ein Metaderivat, neben sehr wenig Para- und Orthoderivat (HÜBNER, *B.* 8, 873; NÖLTING, *B.* 9, 1797). Tritt in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C ein, so bethätigen sowohl A wie B ihren Einfluſs und diejenige Gruppe (A oder B), deren Einfluss prädominirend ist, wird C seine Stelle anweisen. Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluſs auf C(= NO_2, SO_3H, Cl, Br, J) aus, B mag = Cl, Br, J, NO_2, SO_3H, CO_2H, NH_2 sein.

Ist A = NH_2, so übt A meist den prädominirenden Einfluss aus, wenn B nicht = OH ist. Ist A weder OH noch NH_2, so üben A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus, wenn AB = 1, 2 oder = 1, 4 war. Ist aber AB = 1, 3, so findet die weitere Substitution statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Ist in diesem Fall A neutral, B sauer, so muſs man A in 1 annehmen (NÖLTING).

Wenn also AB = 1, 4 ist, so geht die neue Gruppe C nach 2 und dann D nach 6; ist AB = 1, 2, so geht C nach 4 und gleichzeitig in geringerem Grade nach 6. — Ein 1, 3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution wie ein Monoderivat.

Aus dem Verhalten der Amidobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ gegen Brom folgert LIMPRICHT (*A.* 191, 252), dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen Bromatom die Metastellung einnimmt.



Diese Verhältnisse wiederholen sich ganz allgemein bei Ortho- und Paraderivaten, nicht aber bei Metaderivaten und gelten nicht blos für Brom (resp. Cl, J), sondern auch für NO_2 und SO_3H. Nitrophenol, Dinitrophenol und Trinitrophenol zeigen folgende Constitution.

NO2 NO2 NO2 .

NO2 NO2 NO2

OH OH OH

Aus Metanitrophenol entstehen aber Dinitrophenole nach folgendem Schema:

NO2

NO2 NO2 NO2 NO2

NO2 NO2

OH OH OH OH

Anmerkung. Statt der graphischen Darstellung kann man sich auch der aufgelösten Formeln bedienen. Die 3 isomeren Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$ erhalten dann folgende Formeln:

s Trichlorbenzol $C_6HClHClHCl = C_6(HCl)_3$
a Trichlorbenzol $C_6H_2ClHCl_2$
v Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ u. s. w.

(Wroblevsky, *B.* 12, 161).

Additionsprodukte organischer Verbindungen. Denkt man sich im Benzol jedes Kohlenstoffatom nur mit 2 anderen Kohlenstoffatomen verbunden, so wird an jedem C-Atom je eine Affinität frei. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass aromatische Verbindungen bis zu 6 Atomen Wasserstoff, Chlor u. s. w. direkt aufnehmen können. Die ringförmige Lagerung bleibt dabei erhalten, und die Additionsprodukte gehen mit großer Leichtigkeit wieder in normale Benzolderivate über. Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6Cl_6$, beim Behandeln mit Kali zerfällt diese Verbindung aber in 3HCl und $C_6H_3Cl_3$.

Isomere Derivate zeigen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit. Von den 3 Brombenzylbromiden $C_6H_4Br.CH_2Br$ geht das o-Derivat am langsamsten, das p-Derivat am raschesten doppelte Zersetzungen ein. Erhitzt man z. B. gleiche Mengen dieser Körper mit Wasser auf 135°, oder kocht man sie mit alkoholischem Kaliumacetat, so stehen die ausgetretenen Brommengen beim o-, m- und p-Derivat im Verhältniss = 53 : 76 : 100 (Jackson, *B.* 12, 2243).

Bildung aromatischer Verbindungen aus Fettkörpern. Direkte Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe kommen nur ganz vereinzelt vor. Aus Aceton entsteht beim Behandeln mit Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12}. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Derselbe Körper bildet sich bei der Destillation der Lösung von Allylen in conc. H_2SO_4 mit Wasser. $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. — Beim Kochen von Brenztraubensäure mit Baryt bildet sich Uvitinsäure $C_9H_8O_4$. — Oxyuvitinsäureester $(C_2H_5)_2.C_9H_6O_5$ entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester. — Hydrochinon und Hydrochinondicarbonsäure $C_8H_6O_6$ erhält man bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester. Hydrochinon entsteht auch bei der Destillation von bernsteinsauren Salzen. — Ungesättigte Fettkörper gehen zuweilen durch Condensation in aromatische Verbindungen über. Aus Acetylen C_2H_2 entsteht bei Rothgluth Benzol $C_6H_6 = 3C_2H_2$.

Die Fähigkeit mehratomiger Säuren und Alkohole (der Fettreihe), die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien zu verhindern, findet sich auch bei den entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe, aber, wie es scheint nur bei Orthoderivaten (Weith, *B.* 9, 342). Eine alkalische Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure vermag 1/2 At. Kupfer in Lösung zu halten, während der m- und p-Oxybenzoësäure diese Fähigkeit durchaus abgeht. Ebenso löst sich CuO in einer alkalischen Lösung von o-Dioxybenzol (Brenzkatechin), aber nicht von m- und p-Dioxybenzol. Auch Pyrogallol, Gallussäure, Chinasäure verhindern die Fällung des Kupferoxyds, nicht aber die zweibasisch-zweiatomigen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure u. s. w.). Eine glatte Umwandlung von Körpern der aromatischen Reihe in Verbindungen der Fettreihe finden nur

höchst selten statt. So entsteht aus dem Additionsprodukt von ClHO an Benzol, beim Behandeln mit Baryt, Fumarsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von HCl und $KClO_3$ auf Gallussäure entsteht Isotrichlorglycerinsäure. Salpetrige Säure, in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin geleitet, erzeugt Carboxytartronsäure.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

In der aromatischen Reihe repräsentiren die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} die Grenzreihe und entsprechen daher der Sumpfgasreihe bei den Fettkörpern. Sie entstehen beim Glühen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_4$ mit Kalk. Die Homologen lassen sich aus den Bromüren $C_nH_{2n-7}Br$ durch Behandeln mit Alkyljodüren (oder Bromüren) und Natrium darstellen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lassen sich auch aus Benzol gewinnen, indem man durch dasselbe Chlormethyl leitet, bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). Es entsteht hierbei wesentlich Durol $C_6H_2(CH_3)_4$. Toluol liefert bei gleicher Behandlung: m-Xylol und wenig p-Xylol, Pseudocumol und wenig Mesitylen, Durol, β-Durol, Penta- und Hexamethylbenzol (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329; FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 481). — Aethylen, durch ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Chloraluminium geleitet, liefert Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylbenzol (BALSOHN. *Bl.* 31, 539).

Benzol und seine methylirten Homologen C_8H_8, C_8H_{10}, C_9H_{12} kommen in einigen Steinölen vor (in Sehnde in Hannover: BUSSENIUS und EISENSTUCK, *A.* 113, 151 und 169; UELSMANN, *A.* 114, 279; im galizischen Steinöl: FREUND, *A.* 115, 19).

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich auch bei der trocknen Destillation organischer Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer (RITTHAUSEN, *J.* 1854, 602) und im rohen Holzgeist enthalten (CAHOURS, *A.* 76, 286; KRÄMER, GRODZKI, [*B.* 9, 1924] benutzen zu ihrer Abscheidung Chlorzink). Theorie der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} im Gastheer: JACOBSEN, *B.* 10, 853. Sie entstehen ferner beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (FITTIG, *A.* 145, 129); beim Durchleiten von Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w. durch glühende, mit Kohlen gefüllte, Röhren (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210). Sind die Röhren genügend weit, so entstehen auch Naphtalin, Anthracen, Phenanthren. — Beim Erhitzen von Terpentinöl (Siedep.: 152—154°) mit Jod im Rohr auf 230—250° entstehen fast genau dieselben Kohlenwasserstoffe, wie aus Campher und Chlorzink (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch riechende Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. In rauchender Schwefelsäure lösen sie sich leicht unter Bildung von Sulfonsäuren; die Lösungen sind mit Wasser mischbar, und bei der Destillation der Sulfonsäuren wird der Kohlenwasserstoff regenerirt. Hierauf beruht eine allgemeine Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von allen anderen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen (BEILSTEIN, *A.* 133, 34). Auch in rauchender Salpetersäure lösen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} leicht, indem sie dabei in Nitroderivate übergehen. (Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe lösen sich nicht in Salpetersäure).

Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung) wirken nicht auf Benzol, sondern nur auf dessen Homologie ein, damit Säuren erzeugend. — Chlorkohlenoxyd wirkt, in Gegenwart von Chloraluminium, auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein und erzeugt Säurechloride und Ketone. 1) $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$; — 2) $2C_6H_6 + CO.Cl_2 = (C_6H_5)_2.CO + 2HCl$. — Beim Erhitzen mit überschüssiger conc. Jodwasserstoffsäure auf 280° liefern die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} dieselben Additionsprodukte C_nH_{2n}, welche BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 13, 1818) im kaukasischen Petroleum aufgefunden haben.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verbinden sich direkt mit Chromylchlorid zu braunen Verbindungen $C_nH_{2n-6}.2CrO_2Cl_2$, welche beim Erhitzen auf 200—210° Salzsäure verlieren und Verbindungen $C_nH_{2n-6}.2CrO_2Cl$ liefern. Bei den Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Toluol) erfolgt die Einwirkung besonders leicht, indem das Chromylchlorid augenscheinlich die Seitenkette zunächst angreift. $C_6H_5.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$. Benzol wird nur beim Erwärmen von CrO_2Cl_2 angegriffen und liefert dann sofort den Körper $C_6H_4.2CrO_2Cl$, welcher, mit Wasser in Berührung, Chinon abscheidet (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 218).

1. Benzol C_6H_6. *Bildung.* Beim Glühen von Benzoësäure $C_7H_6O_2$ (MITSCHERLICH, *A.* 9, 39) oder von Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (MARIGNAC, *A.* 42, 217) mit Kalk; bei der trocknen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Erhitzen von Acetylen bis zur

Schmelzhitze des Glases, neben Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Rete $C_{18}H_{18}$ u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch*, [4] 9, 469). Beim Durchleiten von Terpentin u. s. w. durch ein glühendes Rohr.

Darstellung im Kleinen. Man destillirt 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. Kalk.

Darstellung im Grofsen. Das beim Destilliren von Steinkohlentheer zunächst übergehende leichte Theeröl wird durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, und durch Schwefelsäure von basischen Körpern befreit. Man rektificirt nun unter Anwendung eines dem Dephlegmator der Spiritusbrennereien nachgebildeten Apparates, da Benzol bei 80°, das nächstfolgende Toluol aber bei 110° siedet. Völlig rein erhält man das Benzol durch Ausfrieren und Pressen der erstarrten Masse. Die beigemengten homologen Kohlenwasserstoffe erstarren nicht. (Einfacher Apparat hierzu: HOFMANN, *B.* 4, 163.) — In dem Vorlauf des Rohbenzols sind CS_2, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (HELBING, *A.* 172, 281), sowie Alkohol und Acetonitril $CH_3.CN$ (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 30, 519) nachgewiesen worden. — Benzol siedet bei 80,36° (REGNAULT).

Spec. Gew.

	ADRIEENZ, *B.* 6, 442.	PISATI, PATERNO, *J.* 1874, 368.	JANOVSKY (*M.* 1, 311).				JANOVSKY *M.* 1, 514).	
Bei 0	0,90023	0,899487	Bei 15,4°	— 0,8850	34°	— 0,8600	15°	= 0,8872
10	0,88982	—	17	— 0,8830	35	— 0,8595	17	= 0,8840
15	0,88462	0,883573	19	— 0,8802	36	— 0,8580	18	= 0,8823
20	0,87940	—	20	— 0,8790	38	— 0,8545	20	= 0,8789
25	0,87417	0,872627	24	— 0,8740	39	— 0,8530	23	= 0,8740
40	0,85829	—	27	— 0,8690	40	— 0,8525	25	= 0,8707
50	0,84748	0,846170	33	— 0,8615	42	— 0,8501	28	= 0,8651
65	0,83078	—					30	= 0,8615
75	0,81923	0,818721						

Erstarrt unter 0° zu rhombischen Prismen (GROTH, *J.* 1870, 2). Löst leicht Fette („Fleckwasser"), Oele u. s. w. Benzol, durch rothglühende Röhren geleitet, zersetzt sich in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, Triphenylen $C_{18}H_{12}$, Benzerythren $C_{24}H_{18}$ und ölige Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *J.* 1856, 540; SCHULTZ, *A.* 174, 229; SCHMIDT, *B.* 7, 1365; *A.* 203, 118).

Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure, neben einigen andern Körpern, gebildet (CARIUS, *A.* 148, 50); Chromoxychlorid, in Eisessig gelöst, oxydirt zu Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ (CARSTANJEN). — Mit unterchloriger Säure verbindet sich Benzol direkt zu Phenosechlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3$. — Chlordioxyd (Chlorigsäureanhydrid) erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl, Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2$ (Trichlorphenomalsäure: CARIUS, *A.* 140, 317; KRAFFT, *B.* 10, 797). Wird das Einwirkungsprodukt von ClO_2 auf Benzol mit Baryt gekocht, so entsteht Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (CARIUS). — Chlorschwefel (SCl) wirkt erst bei 250° auf Benzol und erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl, bei Gegenwart von Zinkstaub tritt aber eine sehr lebhafte Reaktion ein. Man erhält wenig $(C_6H_5)_2S_2$ und andere Schwefelkörper (SCHMIDT) (s. Thiophenol). — Bei der Einwirkung von Ozon auf Benzin soll ein amorpher, sehr explosiver Körper entstehen, der schon von Wasser zersetzt wird (HOUZEAU, RENARD, *A.* 170, 123); daneben wird wenig Phenol gebildet (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 339). Auch beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und etwas Wasser, bei Luftzutritt, entsteht Phenol (HOPPE, *A.* 12, 1552). Ozon, in Benzol geleitet, erzeugt Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, aber weder Phenol noch einen explosiven Körper (LEEDS, *B.* 14, 975). Bringt man Benzol zu nascirendem Ozon (mit Wasser übergossene Phosphorstücke), so entstehen Oxalsäure und Phenol, Letzteres aber nur beim Arbeiten an der Sonne. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird Benzol zu Oxalsäure und Phenol oxydirt (LEEDS). — Bei längerem Einleiten von NO_2 in Benzol entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Einmal wurde hierbei auch ein Körper C_6H_4O (Isophenylenoxyd) erhalten, der bei 215°, ohne zu schmelzen, in feinen, hellgelben Nadeln sublimirte, geruchlos war und sich in Alkohol löste (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 277). — Ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist bei 280° ohne Wirkung auf Benzol. Erhitzt man aber Benzol mit sehr viel höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°, so wird Hexahydrobenzol C_6H_{12}, aber kein Hexan C_6H_{14} gebildet (WREDEN, *Ж* 9, 252; vgl. BERTHELOT (*Bl.* 28, 498).

Benzol verbindet sich direkt mit Pikrinsäure zu einer wenig beständigen Verbindung (FRITZSCHE).

Benzolkalium C_6H_5K und $C_6H_4K_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Kalium auf 230—250° (ABELJANZ, *B.* 9, 10). — Blauschwarzes, krystallinisches Gemenge. Entzündet sich an der Luft explosionsartig. Lässt man Wasser (oder Bromäthyl) zu unter Benzol befind-

lieben Benzolkalium treten, so entstehen Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$, wenig Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und ein bei 222° siedendes Oel (C_6H_8). — $AlCl_3.3C_6H_6$. *Bildung.* Man leitet Salzsäuregas in eine Mischung von $AlCl_3$ und Benzol (GUSTAVSON, Ж. 10, 390; *B.* 11, 2151). — Orangefarbenes, dickflüssiges Oel. Spec. Gew. = 1,14 bei 0°; = 1,12 bei 20°. Erstarrt bei — 5° und schmilzt bei + 3°. Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Brom wirkt äufserst heftig ein und liefert C_6Br_6. Auch CCl_4, $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. wirken ein. — $AlBr_3.C_6H_6$. *Bildung.* Man vermischt trocknes Bromaluminium mit Benzol und leitet Bromwasserstoffgas hindurch (GUSTAVSON, Ж. 10, 305). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,49 bei 0°, = 1,47 bei 20°. Erstarrt bei — 15° krystallinisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von Wasser, unter Abgabe von Benzol, zerlegt. Brom wirkt sehr heftig ein.

Verbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thle. Benzol mit 1 Thl. $CrO_2.Cl_2$ (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 269). — Brauner Niederschlag; giebt mit Wasser Chinon.

Hexahydrobenzol C_6H_{12}. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von je 0,6 ccm Benzol mit 20 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 163). — Siedep.: 69°; spec. Gew. = 0,76 bei 0°.

2. **Toluol** $C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Tolubalsam (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 168), Drachenblut (GLÉNARD, BOUDULT, *C. r.* 19, 505), des Harzes von Pinus maritima (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [2] 67, 278). Aus Brombenzol C_6H_5Br, Jodmethyl und Natrium (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 303). — Siedep.: 110,3°. Spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; = 0,8720 bei 15° (WARREN, *Z.* 1865, 666). Wird Toluoldampf durch ein hellroth glühendes Porzellanrohr geleitet, so entstehen Benzol, Naphthalin, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Dibenzyl $C_{14}H_{12}$ u. a. (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218). GRAEBE (*B.* 7, 48) bestätigte diese Beobachtungen, erhielt aber aufserdem Phenanthren, dagegen kein Naphthalin und Benzyltoluol. — Toluol über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren und flüssige Kohlenwasserstoffe (LORENZ, *B.* 7, 1098). Lässt man ein Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Toluol durch eine eiserne, mit Bimstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Dunkelrothglut erhitzt ist, so erhält man Naphthalin, Diphenyl, Phenyltolyl, isomere Ditolyle, isomere Methylendiphenylene $C_{13}H_{10}$, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol, ein Carbür $C_{32}H_{28}$ und flüssige Kohlenwasserstoffe: 1) Schmelzp.: 13°; Siedep.: 293—316°; — 2) Siedep.: 359—383°; — 3) Siedep.: 404—427° (CARNELLEY, *Soc.* 37, 702). — Beim Erhitzen von Toluol mit Jodphosphonium PH_4J auf 350° entsteht ein Kohlenwasserstoff C_7H_{10} (BAEYER, *A.* 155, 271). Beim Erhitzen mit viel rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° entsteht Hexahydrotoluol C_7H_{14}. — Verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch führen das Toluol in Benzoësäure über. — Mit NO_2 längere Zeit in Berührung, entstehen o-Nitrotoluol, Dinitroorcin, Oxalsäure, Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure (LEEDS, *B.* 14, 482).

$AlCl_3.3C_7H_8$. *Bildung* wie $AlCl_3.3C_6H_6$ (GUSTAVSON, Ж. 10, 390; *B.* 11, 2151). — Spec. Gew. = 1,08 bei 0°; = 1,06 bei 22°. Bleibt bei — 17° flüssig. Giebt mit Brom $C_6Br_5.CH_3$. — $AlBr_3.3C_7H_8$. *Bildung.* Man leitet Bromwasserstoffgas durch eine Lösung von $AlBr_3$ in Toluol (GUSTAVSON). — Rothbraune Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,37 bei 0°, = 1,35 bei 20°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Toluol. Wird von Wasser lebhaft zersetzt unter Abscheidung von Toluol.

Benzylidendichlorochromsäure $C_7H_8.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thle. CrO_2Cl_2 in Toluol wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thle. CS_2 und 10 Thln. Toluol getropft und der entstandene Niederschlag mit CS_2 gewaschen (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 225). — Dunkelchokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag. Löslich in Eisessig, löslich unter Zersetzung in Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und zerfällt mit Wasser unter Bildung von Bittermandelöl. Mit $(C_2H_5)_2O$ entstehen Bittermandelöl und $C_2H_5.Cl$. — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in HCl und das Säurechlorid $C_7H_8.2CrO_2Cl = C_6H_5.CH(O.CrOCl)_2$, welche sich gegen H_2O und Aether wie die ursprüngliche Verbindung $C_7H_8.2CrO_2Cl_2$ verhält. Sie ist dunkler und beständiger als diese.

Hydrotoluol C_7H_{10}. *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluol mit PH_4J auf 350° (BAEYER, *A.* 155, 271). — Siedep.: 105—108°.

Hexahydrotoluol C_7H_{14}. *Darstellung.* Aus Toluol und viel Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 161). — Siedep.: 97°; spec. Gew. = 0,772 bei 0°, = 0,758 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen aber völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt.

3. **Kohlenwasserstoffe** C_8H_{10}. 1. **Xylol** $C_6H_4(CH_3)_2$. Die drei isomeren Dimethyl-

benzole sind im Steinkohlenöle enthalten, und zwar in überwiegender Menge Metaxylol (FITTIG, *A.* 153, 265). Beim Schütteln von rohem Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen (JACOBSN, *B.* 10, 1009) nur Meta- und Orthoxylol in Lösung, Paraxylol bleibt ungelöst. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und neutralisirt dann mit Soda. Beim Eindampfen krystallisirt erst orthoxylolsulfonsaures Natrium.

Dimethylbenzole entstehen beim Durchleiten von $CH_3.Cl$. durch auf 75 bis 80° erwärmtes Toluol, bei Gegenwart von ($^1/_5$ Thl.) Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS). Man erhält m-Xylol, neben sehr wenig (5%) p-Xylol (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627).

a. o-Xylol. *Vorkommen.* Im Theeröl (s. oben). — *Bildung.* Bei der Destillation von p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 238). Aus o-Bromtoluol mit Methyljodid und Natrium (JANNASCH, HÜBNER, *A.* 170, 117; REYMANN, *Bl.* 26, 532). Beim Erhitzen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit überschüssigem P_2S_5 ensteht reines o-Xylol (PICCARD, *B.* 12, 580). — Siedep.: 142—143° (i. D.) (JACOBSEN, *B.* 10, 1013). Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ oxydirt, vom Chromsäuregemisch aber total verbrannt (FITTIG, BIEBER). Beim Schütteln mit einer kochenden Lösung von Kaliumpermanganat entstehen o-Toluylsäure und Phtalsäure (JACOBSEN).

b. m-Xylol (Isoxylol). *Bildung.* Aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium (WROBLEVSKY, *A.* 192, 200); aus Toluol, CH_3Cl und $AlCl_3$ (S. oben). — Seine Abscheidung aus Steinkohlenxylol wurde oben erwähnt. Eine andere Methode, es von seinen Isomeren zu befreien, besteht darin, das Steinkohlenxylol anhaltend mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) zu kochen. p- und o-Xylol werden dadurch in Säuren übergeführt, das m-Xylol nicht (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 10). — Rein erhält man m-Xylol beim Glühen von Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 236) oder Mesitylensäure (FITTIG, VELGUTH) $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk. — Siedep.: 139,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8780 bei 0°, = 0,8660 bei 15° (WARREN). Charakteristisch für Metaxylol ist, dass es von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, vom Chromsäuregemisch aber zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt wird (FITTIG). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure liefert es ein Trinitroderivat $C_8H_7(NO_2)_3$, das bei 176° schmilzt und durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. — Beim Erhitzen mit überschüssiger, conc. HJ auf 280° entsteht Hexahydroxylol C_8H_{16}; mit PH_4J wird aber, selbst bei 350°, nur C_8H_{14} erhalten.

Xylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CH(OCrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus m-Xylol und CrO_2Cl_2 wie die Toluolverbindung (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 244). — Brauner Niederschlag. Giebt mit Wasser m-Toluylsäurealdehyd. Zerfällt bei 200—210° in HCl und die Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH.2(CrO_2.Cl)$.

Tetrahydro-m-Xylol C_8H_{14}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°; durch Destillation des Calciumsalzes des Oxycamphersäureanhydrids (WREDEN, *A.* 163, 370). Beim Erhitzen von Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° (GILLE); bei der Destillation von Camphersäure oder von camphersaurem Ammoniak mit $ZnCl_2$ (BALLO, *A* 197, 322). Beim Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) auf 200° (WREDEN, *A.* 187, 171). — Siedep.: 119°; spec. Gew. = 0,814 bei 0°, = 0,794 bei 14° (WREDEN). Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Isotoluyl-, Isophtal- und Terephtalsäure oxydirt. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol.

Durch Erhitzen von camphersaurem Kupfer auf 200° erhielt MOITESSIER (*J.* 1866, 410) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. — WREDEN (*A.* 187, 168) beobachtete für denselben den Siedep.: 104—107° und das spec. Gew. = 0,800 bei 0°.

Tetrahydro-m-Xylol wird sich wohl auch in dem Gemenge isomerer Carbüre C_8H_{14} befunden haben, welches BAEYER (*A.* 155, 273) durch Erhitzen von rohem Steinkohlenxylol mit $PH_3.HJ$ auf 350° erhielt. — Diese Carbüre C_8H_{14} siedeten bei 122 bis 125° und lieferten bei der Oxydation Iso- und Terephtalsäure.

Hexahydro-m-Xylol C_8H_{16}. *Bildung.* Aus m-Xylol oder Camphersäure und viel Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei 280° (WREDEN, *A.* 187, 155; *Ж.* 6, 55; 9, 247). — Flüssig. Siedep.: 116—120°. Spec. Gew. = 0,781 bei 0°; = 0,765 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol. Wird von Chromsäure zu CO_2 und H_2O verbrannt. Brom wirkt substituirend.

c. p-Xylol *Bildung.* Aus p-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, Methyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 303); aus p-Dibrombenzol, Methyljodid und Natrium. $C_6H_4Br_2 + 2CH_3J + 4Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2NaJ + 2NaBr$ (V. MEYER, *B.* 3, 753). —

Darstellung. Man befreit Steinkohlenxylol durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure von o- und m-Xylol, löst den Rückstand unter mäßsigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure und versetzt die schwefelsaure Lösung vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich p-Xylolsulfonsäure aus, die in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren oder stellt das Natriumsalz dar, krystallisirt dieses um und zerlegt dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 10, 1009). — Man mengt je 50 g p-Dibrombenzol, mit 80 g Methyljodid und 25 g dünn zerschnittenem Natrium und giebt absoluten Aether hinzu. Ist die Reaktion, welche man im Kolben am aufrechten Kühler vornimmt, beendet, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand über freiem Feuer destillirt (JANNASCH, *B.* 10, 1356). — Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Prismen und schmilzt bei + 15° (JANNASCH, *A.* 171, 80). Siedep.: 136—137°. Spec. Gew. = 0,8621 bei 19,5° (FITTIG, GLINZER). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht p-Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure $C_8H_6O_4$.

Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16}. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ mit Chlorzink auf 150—160° (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407). — Flüssig. Siedep.: 137,6° (cor.). Spec. Gew. = 0,7956 bei 4°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-p-Xylol.

2. **Aethylbenzol** $C_6H_5.C_2H_5$. *Vorkommen.* Neben Toluol im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). — *Bildung.* Aus Brombenzol C_6H_5Br, Aethylbromid und Natrium (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 310); beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Chloraluminium (BALSOHN, *Bl.* 31, 540); beim Erhitzen von Benzol mit Aether $(C_2H_5)_2O$ und Chlorzink auf 180° (BALSOHN, *Bl.* 32, 618). — *Darstellung.* Man bringt gereinigten Aether in einen Kolben, fügt 44 g blankes, dünn geschnittenes Natrium hinzu, kühlt auf 0° ab und gießt ein Gemisch von 100 g Brombenzol und 87 g getrocknetem Aethylbromid hinzu. Der Kolben wird mit einem aufrechten Kühler verbunden und wird stets kaltgehalten, so lange die Reaktion dauert (1—2 Stunden). Dann destillirt man den Aether aus dem Wasserbade ab und erhitzt den Kolben mit einer großen Flamme, die man beständig im Kreise um den Kolben bewegt (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 278). — Siedep.: 134°. Spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5° (F., K.). Wird vom Chromsäuregemisch (FITTIG, *A.* 133, 223) oder von verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG) zu Benzoësäure oxydirt. Mit Essigsäure und CrO_3 entsteht daneben Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. — Giebt mit Brom und $AlBr_3$: $C_6Br_5.C_2H_5$ (GUSTAVSON).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Aethylbenzol und $CrO_2.Cl_2$ in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 246). — Hellbrauner Niederschlag. Giebt mit Wasser α-Toluylsäurealdehyd.

4. Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Trimethylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_3$. a. Symmetrisches Trimethylbenzol, Mesitylen $(CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aceton mit Schwefelsäure. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$ (KANE). — Aus Acetonphoron und conc. Schwefelsäure. $C_9H_{14}O = C_9H_{12} + H_2O$ (JACOBSEN, *B.* 10, 858). Bei der Destillation einer Lösung von Allylen $CH_3.C \vdots CH$ in conc. Schwefelsäure mit Wasser (FITTIG, SCHROHE, *B.* 8, 17). — Entsteht, neben (viermal mehr) Pseudocumol, aus Toluol beim Behandeln mit CH_3Cl und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Aceton. In große Retorten bringt man Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton und gießt allmählich ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. conc. Schwefelsäure und ½ Vol. Wasser hinzu. Erst nach 24 Stunden wird destillirt und das Destillat, nach dem Waschen mit Natronlauge, fraktionirt, zuletzt über Natrium (FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 43). — Aus Theeröl. Siehe Pseudocumolsulfonsäure. — Siedep.: 163° (CAHOURS, *A.* 74, 107); 162,6—163,6° bei 743 mm (BRÜHL, *A.* 200, 190). Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisirt, das aus Benzol in derben Krystallen anschießt (Unterschied von dem in Nadeln krystallisirenden Trinitropseudocumol) (FITTIG, WACKENRODER, *A.* 151, 295). — Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$; mit Chromsäuregemisch wird Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ erhalten.

Hexahydromesitylen C_9H_{18}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Mesitylen mit $PH_4.HJ$ auf 280° (BAEYER, *A.* 155, 273). — Siedep.: 135—138°. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entsteht aber glatt Trinitromesitylen.

b. Unsymmetrisches Trimethylbenzol (Pseudocumol) $(CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer, neben Mesitylen (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 317). — *Bildung.* Aus gebromtem Xylol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 187). Es entsteht sowohl aus gebromtem p-Xylol (FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 286), wie aus gebromtem m-Xylol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 257). Aus

Dibromtoluol $C_6H_3Br_2.CH_3$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus (Aceton-) Phoron $C_9H_{14}O$ und Phosphorsäureanhydrid oder mit Chlorzink (JACOBSEN, *B*, 10, 855). Aus Toluol mit Chlormethyl und Chloraluminium, (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheer (Trennung von Mesitylen). Man stellt Pseudocumolsulfonsäure (s. diese) dar und zerlegt sie durch Destillation oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 173—175° (JACOBSEN, *A.* 184, 198). Mesitylensulfonsäure wird schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im Rohr zerlegt, Pseudocumolsulfonsäure aber nicht (ARMSTRONG, *B.* 11, 1697). Oder: Man stellt das Natriumsalz der rohen Cumolsulfonsäure dar, bereitet daraus mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$ und zerlegt dies mit conc. Ammoniak. Beim Umkrystallisiren des Amids aus Alkohol erhält man zuerst Pseudocumolsulfonsäureamid und zuletzt das in Alkohol viel löslichere Mesitylensulfamid. Das Amid wird durch Erhitzen mit conc. HCl auf 175° zerlegt (JACOBSEN). — Siedep.: 169,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8643 bei 0°, = 0,8530 bei 20° (WARREN). Charakteristisch für Pseudocumol ist sein krystallisirtes Bromderivat $C_9H_{11}Br$, das ebenfalls krystallisirte. Nitropseudocumol $C_9H_{11}NO_2$ und das bei 185° schmelzende Trinitroderivat $C_9H_9(NO_2)_3$. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen zwei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ Xylylsäure und Paraxylylsäure und wenig Xylidinsäure $C_9H_8O_4$.

2. **Methyläthylbenzol** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. a. m-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 198). Bei der Destillation von Abietinsäure mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 270). — Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,869 bei 20°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt.

b. p-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 312). — Siedep.: 159°; 161—162° (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). Spec. Gew. = 0,8652 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ und Terephtalsäure $C_8H_6O_4$.

3. **Propylbenzol** $C_6H_5.C_3H_7$. a. Normalpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 324). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 294). — Siedep.: 157°. Spec. Gew. = 0,881 bei 0°. Giebt mit Brom und Salpeterschwefelsäure nur flüssige Substitutionsprodukte. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure.

Phenylpropylidendichlorochromsäure $C_9H_{12}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Propylbenzol und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). — Braunes Pulver. Giebt mit Wasser Hydrozimmtsäurealdehyd.

b. Isopropylbenzol, (Cumol) $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit Kalk oder Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 88). Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkmethyl (LIEBMANN, *B.* 13, 46). — Aus Benzol, Isopropyl- oder Normalpropylbromid und $AlBr_3$ entsteht stets Isopropylbromid (GUSTAVSON, *B.* 11, 1251), weil Normalpropylbromid beim Erhitzen mit $AlBr_3$ in Isopropylbromid übergeht (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280). Aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium (JACOBSEN, *B.* 8, 1260). — Siedep.: 152,5—153° (i. D.) (LIEBMANN). — Spec. Gew. = 0,87976 bei 0°, = 0,85870 bei 25°, = 0,83756 bei 50°, = 0,79324 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 389). — Giebt mit Brom und etwas Aluminium: C_6Br_6, Isopropylbromid und $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 215—220°) (GUSTAVSON). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Charakteristisch für Cumol sind das Baryumsalz der Cumolsulfonsäure und besonders das Strontiumsalz, welches in heißem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Tetramethylbenzol** $C_6H_2(CH_3)_4$. a. Symmetrisches Tetramethylbenzol (Durol) s-$C_6H_2(CH_3)_4(CH_3:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Aus Brompseudocumol $C_9H_{11}Br$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, FITTIG, *Z.* 1870, 161). Aus Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (aus käuflichem Xylol), Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *B.* 7, 692). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). Entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein glühendes Rohr (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 164). — Krystalle. Schmelzp.: 79—80°. Siedep.: 189—191° (J.); 193—195°, (A., R.). Leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Oxydation in Cumylsäure $C_{10}H_{12}O_2$ und Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ über. Dieselbe Cumylsäure entsteht bei der Destillation von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat. Da nun Pseudocumolsulfonsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kali in Pseudocumenol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und dann in Oxyxylylsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)(OH)$ übergeht, Letztere aber beim Glühen mit Kalk in CO_2 und

Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) zerfällt, so muss, da Pseudocumol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) ist, das Durol nothwendig eine symmetrische Constitution haben (REUTER, *B.* 11, 31).

b. Unsymmetrisches Tetramethylbenzol (β-Durol) ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (JANNASCH, *B.* 8, 356). — *Darstellung.* Je 25 g Brommesitylen, 40 g CH_3J, 14 g Natrium und 25 g Benzol werden im Paraffinbade, am aufrechten Kühler und unter Quecksilberverschluss, erhitzt, zuletzt bis auf 180°. — Siedep.: 195—197° (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen, in nahezu gleicher Menge, zwei isomere Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht aus Toluol mit Chlormethyl und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). — Siedep.: 185—190°. Erstarrt nicht bei —18°. Giebt ein bei 199° schmelzendes Dibromderivat und mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, ein bei 165° schmelzendes Nitroderivat.

2. **Dimethyläthylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. a. Symmetrisches Aethylxylol ($CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1432). — Aus symmetrischem Bromxylol $C_6H_3(CH_3)_2Br$, Aethylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 217). — Siedep.: 185° (W.). Bleibt bei —20° flüssig. Spec. Gew. = 0,861 bei 20° (W.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Mesitylensäure und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$.

Einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ erhielt HOLTMEYER (*Z.* 1867, 689) aus den Rückständen von der Mesitylendarstellung, also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf (käufliches) Aceton. — Siedep.: 193—195°.

b. Unsymmetrisches Aethylxylol ($CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus Bromxylol, Aethylbromid und Natrium (ERNST, FITTIG, *A.* 139, 192). — Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8783 bei 20°.

3. **Diäthylbenzol** $pC_6H_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* p-Diäthylbenzol wird aus p-Bromäthylbenzol $pC_6H_4Br.(C_2H_5)$, Aethylbromid und Natrium erhalten (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 285). — Siedep.: 178—179°. Spec. Gew. = 0,8707 bei 15,5°. Giebt bei der Oxydation erst Aethylbenzoësäure $C_6H_4(C_2H_5).CO_2H$ und dann Terephtalsäure $pC_6H_4(CO_2H)_2$.

Ein bei 179—185° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (BALSOHN, *Bl.* 31, 540).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylbenzol (aus Benzol, C_2H_4 und $AlCl_3$ bereitet) und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Krystallpulver. Giebt mit Wasser den Aldehyd $C_{10}H_{12}O$.

4. **Methylpropylbenzol** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. a. o-Methylpropylbenzol, o-Cymol. — *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von o-Bromtoluol und (Normal-) Propylbromid, mit Natrium in ätherischer Lösung (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897). — Flüssig. Siedep.: 181—182°. Giebt beim Auflösen in Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

b. m-Methylpropylbenzol, m-Cymol. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von m-Bromtoluol und Propylbromid mit Natrium (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899). — Flüssig. Siedep.: 176—177,5°. Spec. Gew. = 0,863 bei 16°. Giebt mit Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

c. m-Methylisopropylbenzol, m-Isocymol, $m\text{-}CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Vorkommen.* Im leichten Harzöle (erhalten durch Destillation von Fichtenharz) (KELBE, *B.* 13, 1157). — *Bildung.* Aus Toluol, Isopropyljodid und Chloraluminium (ZIEGLER, KELBE, *B.* 13, 1399). — Flüssig. Siedep.: 171—175°. Wird vom Chromsäuregemisch langsam zu Isophtalsäure oxydirt. Liefert mit Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren.

d. p-Methylpropylbenzol (Cymol) $p\,C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$. *Vorkommen.* Im römischen Kümmelöl (aus den Samen von Cuminum Cyminum) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 71, 101 und 345), im flüchtigen Oele aus den Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). Im Oel von Ptychotis ajowân (H. MÜLLER, *B.* 2, 130; LANDOLPH, *B.* 6, 936) und im Thymianöl (LALLEMAND, *A.* 102, 119), neben Thymol $C_{10}H_{14}O$ und Thymen $C_{10}H_{16}$. Im Eucalyptusöl (von Eucalyptus globulus) (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). — *Bildung.* Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (GERHARDT, *A.* 48, 234), Phosphorsäureanhydrid (DUMAS; DELALANDE, *A.* 38, 342) oder mit Schwefelphosphor (POTT, *B.* 2, 121). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isomere des Camphers, wie Wurmsamenöl (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1428), Wermuthöl (BEILSTEIN,

KUPFFER, *A.* 170, 282). Bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Thymol (POTT) und den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Eucalyptusöles (Siedep.: 216—218°) (FAUST, HOMEYER). Bei der Destillation von Campher mit PCl_5 (WRIGHT, *J.* 1873, 366). Aus $C_{10}H_{13}Cl$ (Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Thymol) und Natriumamalgam (CARSTANJEN, *J.* 1871, 456). — Terpene $C_{10}H_{16}$ gehen ganz allgemein in Cymol über durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen. Es gelingt dies durch Destillation von Terpentinöl u. s. w. mit Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 94 und 628; BARBIER, *B.* 5, 215) oder einfacher durch Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437). Altes Terpentinöl hält kleine Mengen Cymol (ORLOWSKY, *B.* 6, 1258), mehr Cymol entsteht beim Schütteln von Terpentinöl oder Tereben mit conc. Schwefelsäure (RICHTER, *B.* 6, 1257). Bei der Einwirkung von Brom auf Menthen $C_{10}H_{18}$ entsteht ebenfalls Cymol (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 397). — Beim Kochen von Cuminalkohol $C_{10}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (KRAUT, *A.* 192, 224; JACOBSEN, *B.* 12, 434).

Cymol ist Paramethylpropylbenzol. Es entsteht aus p-Bromtoluol, normalem Propylbromid und Natrium (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 334; FITTICA, *A.* 172, 320; JACOBSEN, *B.* 11, 2049). (Die synthetische Darstellung eines Isopropyltoluols gelang nicht: FITTIG, *A.* 149, 337).

Darstellung. Man mengt gleiche Gewichtstheile Campher und P_2O_5 und befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen. Man gießt das gebildete Cymol ab, kocht zweimal über wenig P_2O_5 und rektificirt über Natrium. Ausbeute: 60—80% (FITTICA, *A.* 172, 307).

Siedep.: 175° (i. D.). Spec. Gew. = 0,87226 bei 0°, = 0,85246 bei 25°, = 0,81219 bei 75°, = 0,79126 bei 100° (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1874, 397), = 0,85965 bei 15° (KRAUT). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, Chromsäure zu Terephtalsäure. Mit NO_2 entstehen α-Nitrocymol, Oxalsäure und p-Toluylsäure (LEEDS, *B.* 14, 484). Cymol kann durch seine Absorptionsstreifen spektralanalytisch erkannt und quantitativ bestimmt werden (HARTLEY, *J.* 1879, 149). Die Methode ist besonders geeignet zum Nachweis von Cymol in Terpenen (HARTLEY, *Soc.* 37, 676). — Beim Erhitzen von 1 Thl. Cymol mit $^1/_2$ Thl. Jod, im Rohr auf 250°, entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Toluol C_7H_8 bis $C_{18}H_{30}$ und höhere) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 344). — Cymol wird von Brom und Aluminiumbromid bei 0° glatt in Pentabromtoluol und Isopropylbromid gespalten (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 287; *B.* 10, 1101), weil das zunächst entstehende Normalpropylbromid durch $AlBr_3$ in das sekundäre Bromid übergeführt wird (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280; s. S. 808). — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über (ZIEGLER, NENCKI, *B.* 5, 749). JACOBSEN (*B.* 12, 1512) erhielt aus Hundeharn Cuminursäure $C_{12}H_{14}NO_3$ und nur höchst wenig Cuminsäure.

$3C_{10}H_{14}.2AlCl_3$. Braunrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,139 bei 0°, = 1,127 bei 18° (GUSTAVSON, *Ж.* 11, 81). — $3C_{10}H_{14}.2AlBr_3$. *Darstellung.* Man leitet Bromwasserstoffgas in ein Gemenge von Bromaluminium und Cymol (GUSTAVSON). — Dunkelrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,493 bei 0°, = 1,477 bei 16°. Wird durch Wasser zersetzt. Brom wirkt heftig ein und erzeugt Isoproproylbromid und Pentabromtoluol.

Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von (Terpentinöl-) Cymol und CrO_2Cl_2, beide Körper in der 10fachen Menge CS_2 gelöst (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 258). — Dunkelbrauner, sandiger Niederschlag. Geht bei 200—210° über in $C_{10}H_{12}.2CrO_2Cl$. Giebt mit Wasser zwei Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

e. Isocymol (p-Methylisopropylbenzol). *Bildung.* Aus p-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium (JACOBSEN, *B.* 12, 430). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 171—172°. Spec. Gew. = 0,8702 bei 0°.

5. **Butylbenzol** $C_6H_5.C_4H_9$. a. Normalbutylbenzol. *Bildung.* Aus Chlor- oder Brombenzyl $C_6H_5.CH_2Cl$, Normalpropylbromid und Natrium (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261); aus Brombenzol, Normalbutylbromid und Natrium (BALBIANO, *B.* 10, 296). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,875 bei 0°, = 0,864 bei 15°, = 0,794 bei 99,3° (B.).

b. Isobutylbenzol. *Bildung.* Ans Isobutylbromür, Brombenzol und Natrium (RIESS, *B.* 3, 779); aus Isopropyljodid, Chlorbenzyl und Natrium, bei Gegenwart von Aether (KÖHLER, ARONHEIM, *B.* 8, 509). — *Darstellung.* Aus Brombenzol, Isobutyljodür und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). — Siedep.: 167,5°, spec. Gew. = 0,89 bei 15° (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 260). — Wird vom Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

c. Sekundärbutylbenzol $C_6H_5.CH(CH_3)C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Zinkäthyl, in ätherischer Lösung (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261). — Siedep.: 170—172°, spec. Gew. = 0,8726 bei 16°.

Nach BERTHELOT (*A. Spl.* 5, 368) ist im Theeröle ein bei 180° siedendes „Cymol“ $C_{10}H_{14}$ enthalten (vrgl. ROMMIER, *J.* 1873, 368).

6. **Naphtalinhexahydrür** $C_{10}H_{14}$ — s. Naphtalin.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Pentamethylbenzol** $C_6H(CH_3)_5$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Chlormethyl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). — Schmelzp.: 13°; Siedep.: 215° (F., C.); 230° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332).

2. **Symmetrisches Diäthyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2(CH_3 : C_2H_5 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure (JACOBSON, *B.* 7, 1434). — Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 0,8790 bei 20°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Uvitinsäure.

3. **Symmetrisches Dimethylpropylbenzol** s-$C_6H_3(CH_3)_2(C_3H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von 4 Vol. Aceton und 2 Vol. Methylpropylketon mit 3 Vol. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 206—210°. Beim Kochen mit verd. Salpetersäure wird Mesitylensäure erhalten.

4. **Amylbenzol** $C_6H_5.C_5H_{11}$. a. Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 313). — Siedep.: 193°; spec. Gew. = 0,859 bei 12°. Wird vom Chromsäuregemisch äufserst langsam zu Benzoësäure oxydirt. — Beim Erhitzen mit (1/2 Thl.) Jod, auf 250° im Rohr, entstehen Benzol und dessen Homologe (C_6H_8 bis $C_{11}H_{16}$) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346).

b. Amylbenzol $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkäthyl, bei Gegenwart von Benzol (LIPPMANN, LUGININ, *Z.* 1867, 674). — Siedep.: 178°. Spec. Gew. = 0,8751 bei 0°.

5. **Laurol** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Aus Campher und Chlorzink, neben niederen Homologen (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Siedep.: 188°, spec. Gew. = 0,887 bei 10°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Lauroxylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol $C_{10}H_{14}$ mit Cymol isomer und siedet bei 195°.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Hexamethylbenzol** $C_6(CH_3)_6$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Chlormethyl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 147). — Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlorzink auf Holzgeist (GREENE, LEBEL, *J.* 1878, 388) oder auf Aceton (GREENE, *J.* 1878, 389). — Beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodür $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$ auf 330° (HOFMANN, *B.* 5, 721); beim Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°; Siedep.: 250° (FRIEDEL, CRAFTS); Schmelzp.: 150° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 322); 163° (HOFMANN). — Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entweicht HBr, und es entsteht ein krystallisirter Körper $C_{12}H_{12}Br_6$ (oder $C_{12}H_{18}Br_6$?), der bei 227° schmilzt und in Alkohol fast unlöslich ist (HOFMANN). — Löst sich nicht in Schwefelsäure, da es keine Sulfosäure zu bilden im Stande ist. (Trennung des Hexamethylbenzols von Pentamethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 529).

2. **Symmetrisches Triäthylbenzol** s-$C_6H_3(C_2H_5)_3$. ($C_2H_5 : C_2H_5 : C_2H_5 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methyläthylketon (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Bei der Einwirkung von Aethylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 31, 540; 34, 635). — Siedep.: 217—220° (J.); 214—218° (F., B.). Wird vom Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt; anfangs entsteht eine kleine Menge einer Säure $C_{10}H_6O_6$.

3. **Methylamylbenzol** (Amyltoluol) $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11})$. a. o-Isoamyltoluol (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Toluol und Isoamylchlorid (PABST, *B.* 9, 503). — Siedep.: 203—205°. Spec. Gew. = 0,8945 bei 0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure keine Terephtalsäure.

b. p-Isoamyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 162). — Siedep.: 213°. Spec. Gew. = 0,8643 bei 9°. — Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure.

4. **Dipropylbenzol** p-$C_6H_4(C_3H_7)_2$. a. p-Dinormalpropylbenzol. *Bildung.* Aus p-Dibrombenzol, Normalpropylbromid und Natrium (H. KÖRNER, *B.* 11, 1863). — Siedep.: 220—222°. Wird von verd. Salpetersäure zu p-Propylbenzoësäure oxydirt.

b. p-Normalpropylisopropylbenzol $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Cymylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746). — Siedep.: 211—213° (cor.) bei 754 mm. Spec. Gew. = 0,8713 bei 0°. Verdünnte Sal-

petersäure oxydirt zu Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$ und Homoterephtalsäure $C_9H_8O_4$.

5. **Isohexylbenzol** (Caprylbenzol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (ARONHEIM, *A.* 171, 223). — Siedep.: 214—215°.

6. **α-Paracoten.** *Vorkommen.* In kleiner Menge in der Para-Cotorinde. Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 77). — Flüssig. Siedep.: 160°. Spec. Gew. = 0,8727 bei 15°. Dampfdichte = 5,17 (ber. 5,28). Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +9,34°$. Absorbirt kein Sauerstoffgas. (Ist unreines Terpen $C_{10}H_{16}$?)

7. **Kohlenwasserstoff aus Campher.** *Bildung.* Bei 12—18stündigem Erhitzen von Fluorboräthylen $C_2H_3BoFl_2$ mit (1 Mol.) Campher auf 200—220° (LANDOLPH, *Bl.* 32, 301). — Flüssig. Siedep.: 185—190°.

8. Ein **Kohlenwasserstoff** $C_{12}H_{18}$ soll beim Schütteln der unter 70° siedenden Antheile des Steinkohlenbenzols mit (10 Vol.) Schwefelsäure entstehen (WILLIAMS, *Z.* 1866, 223). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,8731 bei 13°. Oxydirt sich an der Luft(?). Lässt sich nitriren.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

1. **Dimethylisoamylbenzol** (Isoamylxylol) $C_6H_3(CH_3)_2(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Bromxylol, Isoamylbromid, Natrium und Aether (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 168). — Siedep.: 232—233°. Spec. Gew. = 0,8951 bei 9°.

2. **Symmetrisches Methyldipropylbenzol** s $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methylnormalpropylketon (JACOBSEN, *B,* 8, 1259). — Siedep.: 243—248°. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Uvitinsäure.

3. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von (1 Thl.) Ammoniakgummiharz mit (10 Thln.) Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1663). — Siedep.: 235°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Harze und daneben wenig Benzoësäure und Essigsäure.

9. Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Lactucerin $C_{14}H_{24}O$ mit P_2S_5 (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). — Flüssig. Siedep.: 247—252°.

10. Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$.

Diisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Benzol, Isoamylchlorid und Chloraluminium (AUSTIN, *Bl.* 31, 12). — Wird bei — 20° nicht fest. Siedep.: 265°. Spec. Gew. = 0,8868 bei 0°.

11. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$.

Hexaäthylbenzol $C_6(C_2H_5)_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von $C_2H_5.Cl$ in mit Chloraluminium versetztes Benzol (ALBRIGHT, MORGAN, WOOLWORTH, *Bl.* 31, 464). — Schmelzp.: 123°: Siedep.: 286°.

II. Fluorderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Fluorbenzol C_6H_5Fl. *Bildung.* Beim Glühen von fluorbenzoesaurem Calcium mit (4,3 Thle.) Kalkhydrat (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394). — Schuppen. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 180—183°. Dampfdichte = 3,476 (beob.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

III. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6.Cl_6$. Eine regelmäßige Substitution im Benzol gelingt nicht mit Chlor allein. Fügt man aber zum Benzol wenig

Jod, so erfolgt eine glatte und stufenweise Substitution (H. MÜLLER, *J.* 1862, 415) in Folge steter Zerlegung und Neubildung von Chlorjod:

$$C_6H_6 + J + Cl = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$
$$C_6H_5Cl + HJ + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + ClJ = C_6H_4Cl_2 + HCl + HJ \text{ u. s. w.}$$

Die letzten Atome Wasserstoff im Benzol werden am besten durch Pentachlorantimon, oder durch Chloriren in Gegenwart von etwas $SbCl_5$ (resp. $SbCl_3$) ersetzt (MÜLLER). Beim Chloriren in Gegenwart von Jod wird stets etwas Jodbenzol erhalten. Leichter und reiner werden die Chlorderivate des Benzols erhalten, wenn man die Chlorirung bei Gegenwart von 1°/₀ Molybdänpentachlorid vornimmt (ARONHEIM, *B.* 8, 1400). Die Homologen des Benzols verhalten sich gegen Chlor auf eine ganz eigenthümliche Weise. Lässt man Chlor bei Siedehitze einwirken, so substituirt es ausschließlich den Wasserstoff in der Seitenkette. Wirkt das Chlor in der Kälte ein, so geht es in den Kern. Erhitzt sich aber das Gemenge während des Chlorirens, so geht natürlich das Chlor auch in die Seitenkette. Bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_5$ tritt das Chlor, selbst bei Siedehitze, nur in den Kern ein (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 331). In der Hitze: $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_5.CH_2Cl + HCl$ u. s. w. In der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod): $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_4Cl.CH_3 + HCl$ u. s. w. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt meist an der p-Stelle und daneben an der o-Stelle. Das Chlor im Kern ist äußerst fest gebunden und geht nur bei sehr hohen Temperaturen in doppelte Umsetzungen ein. Bloſs Natrium ist im Stande, das Chlor direkt heraus zu nehmen. Dagegen gelingt es leicht bei Chlorderivaten mit Chlor in der Seitenkette das Chlor durch die verschiedensten Körper zu ersetzen. Die Umsetzungen erfolgen genau so wie bei den Alkylchloriden der Fettreihe. — Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Chlor im Kern verhalten sich gegen rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure ähnlich wie das Benzol.

1. Derivate des Benzols.

Additionsprodukte. 1. **Benzolhexachlorid** $C_6H_6.Cl_6$. *Bildung.* Aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht (MITSCHERLICH, *P.* 35, 370). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (LESIMPLE, *A.* 137, 123; HEYS, *Z.* 1871, 293). — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlicht Chlor auf die Oberfläche von in groſsen Kolben befindlichem Benzol (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 205).

Monokline Krystalle. Schmelzp.: 157° (HEYS). Siedet bei 288°, dabei in Salzsäure und Trichlorbenzol zerfallend. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung glatt gespalten in HCl und unsymmetrisches Trichlorbenzol. $C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl$. — Rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung. — Zink entzieht der alkoholischen Lösung von Benzolhexachlorid das Chlor und bildet Benzol (ZININ, *Z.* 1871, 284). Wasser wirkt bei 200° wenig ein; mit Ag_2O entsteht bei 200° etwas schwarzer Theer (LEEDS, EVERHART). Bei 30stündigem Erhitzen einer essigsauren Lösung von Benzolhexachlorid mit 6 Mol. Silberacetat auf 160° entstehen mehrere ölige Verbindungen, welche man — nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit Soda — durch Aether ausziehen kann. Erwärmt man das hierbei erhaltene Oel mit verd. H_2SO_4, so scheiden sich kleine Krystalle $C_6H_6.Cl_6 + C_6H_6Cl_3(C_2H_3O_2)_3$ aus, löslich in Wasser, Alkohol, Aether (ROSENSTIEL, *J.* 1862, 482).

2. **Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid $(C_6H_5)SO_2$ im Sonnenlichte (OTTO, *A.* 141, 101). — Kleine, quadratische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—257°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heiſsem Alkohol.

3. **Dichlorbenzolhexachlorid** $C_6H_4Cl_2.Cl_6$. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und Chlor im Sonnenlichte (JUNGFLEISCH, *Z.* 1868, 486). — Schiefe, rhomboïdale Prismen (aus Chloroform). Schmilzt nicht bei 250°. Zerfälllt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Pentachlorbenzol. $C_6H_4Cl_8 = 3HCl + C_6HCl_5$.

Substitutionsprodukte (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 15, 186).

1. **Chlorbenzol** C_6H_5Cl. *Bildung.* Aus Phenol $C_6H_5.OH$ und PCl_5 (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 79). Aus Benzol und SO_2Cl_2 bei 150° im Rohre (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). $C_6H_6 + SO_2.Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl$. — *Darstellung.* Man leitet in mit Jod (oder $MoCl_5$) versetztes Benzol etwas weniger als 2 At. Chlor ein, wäscht mit Natronlauge und destillirt. Durch Aussetzen an die Sonne werden beigemengte Jodverbindungen entfernt.

Siedep.: 132°: spec. Gew. 1,12837 bei 0°, = 1,11807 bei 9,8°, = 1,10577 bei 21°, = 1,04428 bei 77,3° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Erstarrt bei — 55° und schmilzt bei — 40°. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bildet sich ein Gemenge von flüssigem Ortho- und festem Parachlornitrobenzol $C_6H_4Cl(NO_2)$. — Chlorbenzol, dampfförmig durch ein rothglühendes Eisenrohr geleitet, zerfällt in Diphenyl $(C_6H_5)_2$, gechlortes Di-

phenyl $C_{12}H_9Cl$ und $C_{12}H_8Cl_2$ und in Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (KRAMERS, *A.* 189, 135). — Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorbenzol im Sonnenlicht entstehen $C_6H_5Cl.Cl_4$, $C_6H_4Cl_8$ u. a. (JUNGFLEISCH). — Chlorbenzol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$ über. — Chlorbenzol ist viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dichlorbenzole** $C_6H_4Cl_2$. a. o-Dichlorbenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW (*A.* 176, 42; 182, 94). Leichter erhält man den Körper aus o-Chlorphenol und PCl_5 (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 40). — Da o-$C_6H_4Cl_2$ (durch Chloriren von Benzol gewonnen) flüssig ist, kann man es durch Absaugen vom festen p$C_6H_4Cl_2$ trennen. Es enthält dann noch von Letzterem gelöst. Man erhitzt es 2 Tage lang mit käuflicher rauchender Schwefelsäure auf 210°, wodurch p$C_6H_4Cl_2$ ungelöst bleibt. Die schwefelsaure Lösung neutralisirt man mit Baryt und destillirt die freie o-Dichlorbenzolsulfonsäure (B., K.). — Siedep.: 179° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0°. Erstarrt nicht bei —14°. Giebt beim Nitriren bei 43° schmelzendes $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

b. m-Dichlorbenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von zweifach-gechlortem Anilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ mit Salpetrigäther (KÖRNER; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97); aus m-Dinitrobenzol, wenn Chlor an die Stelle der Nitrogruppen tritt (KÖRNER, *J.* 1875, 317). Zu diesem Zweck führt man das m-Dinitrobenzol durch Reduktion in m-Nitroanilin m-$C_6H_4(NO_2)NH_2$ über, stellt aus Letzterem ein Diazoderivat dar und zerlegt das Platinchloriddoppelsalz desselben durch Glühen mit Soda. Man erhält m-Chlornitrobenzol, das man in m-Chloranilin m-$C_6H_4Cl.NH_2$ überführt, in welchem dann wieder durch das Diazodoppelsalz die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgewechselt wird. — Siedep.: 172° (i. D.) bei 767 mm (B., K.). Spec. Gew. = 1,307 bei 0°. Giebt beim Nitriren bei 33° schmelzendes m-Dichlornitrobenzol.

c. p-Dichlorbenzol. *Bildung.* Ist neben, wenig o-Dichlorbenzol, das Hauptprodukt der Einwirkung von (2 Mol.) Chlor auf Benzol, bei Gegenwart von Jod (H. MÜLLER, *J.* 1864, 524). Es entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von PCl_5 auf p-Phenolsulfonsäure p-$C_6H_4(OH)(SO_3H)$ (KEKULÉ, *B.* 6, 944) oder auf p-Chlorphenol p-$C_6H_4Cl(OH)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 32). — Monokline Blätter (aus Alkohol). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 172° (KÖRNER, *J.* 1875, 318) giebt die Temperaturen 56,4°, resp. 173,2° bei 757,6 mm). Spec. Gew. = 1,4581 bei 20,5°, = 1,2410 bei 63°, = 1,2062 bei 93°, = 1,1366 bei 161° (JUNGFLEISCH). In jedem Verhältniss löslich in heifsem absoluten Alkohol. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 u. s. w. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure entsteht bei 54,5° schmelzendes p-Dichlornitrobenzol.

3. **Trichlorbenzole** $C_6H_3Cl_3$. a. Gewöhnliches, unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod (JUNGFLEISCH); beim Zerlegen von Benzolhexachlorid mit alkoholischem Kali. — Aus Dichlorphenol und PCl_5; aus p-m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4) oder p-o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 229). — Schmelzp.: 16°; Siedep.: 213° (i. D.). — Spec. Gew. = 1,5740 bei 10° (im festen Zustande); = 1,4658 bei 10° (flüssig); = 1,4460 bei 26°; = 1,4111 bei 56°; = 1,2427 bei 196° (JUNGFLEISCH). Giebt beim Nitriren Trichlornitrobenzol (Schmelzp.: 58°).

b. Symmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Trichloranilin $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und Salpetrigäther (KÖRNER). Aus Chlorbenzoltetrachlorid $C_6H_5Cl.Cl_4$ (?) und alkoholischem Kali (JUNGFLEISCH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63,4° (K); Siedep.: 208,5° (i. D.) bei 763,8 mm (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). Beim Nitriren entsteht bei 68° schmelzendes Trichlornitrobenzol.

c. Benachbartes. (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) und Salpetrigäther (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 234). — Krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 218—219°. Giebt beim Nitriren benachbartes Trichlornitrobenzol (Cl : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4).

4. **Tetrachlorbenzole** $C_6H_2Cl_4$. Gewöhnliches, symmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH); aus Trichlornitrobenzol (Cl : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6) beim Ersetzen der Nitrogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze auf Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247).

Monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 137—138°. Siedep.: 243—246° (i. D.) (B., K.). Spec. Gew. = 1,7344 bei 10°; = 1,4339 bei 149°; = 1,3958 bei 179°; = 1,3281 bei 230° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, wenig löslich in sieden-

dem. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Benzol, Aether, CS_2. Beim Nitriren entsteht bei 98° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol.

b. Unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, *A.* 141, 105) oder auf Chlorbenzol (JUNGFLEISCH) mit alkoholischem Kali. Rein erhält man es aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW *A.* 192, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt ein bei 21—22° schmelzendes Nitroderivat.

c. Benachbartes. (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 254° (i. D.). Giebt beim Nitriren ein bei 64,5° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol.

5. **Pentachlorbenzol** C_6HCl_5. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH); bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, OSTROP, *A.* 141, 93; 154, 182) oder auf Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 275—277° (LADENBURG, *A.* 172, 344). Spec. Gew. = 1,8422 bei 10°, = 1,8342 bei 16,5°, = 1,6091 bei 84°, = 1,5732 bei 114°, = 1,3824 bei 261° (JUNGFLEISCH). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, reichlich löslich in kochendem, oder in Aether, C_6H_6,CS_2. Wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme nitrirt.

6. **Perchlorbenzol** (JULIN's Chlorkohlenstoff) C_6Cl_6. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chloroform $CHCl_3$ oder Doppeltchlorkohlenstoff C_2Cl_4 durch glühende Röhren (REGNAULT, *A.* 30, 350; BASSET, *Z.* 1867, 732). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chloranil $C_6Cl_4O_2$ oder auf Perchlorphenol C_6Cl_5.OH. — Bei 100-stündigem Erhitzen von Acetylenchlorid auf 360°. $3C_2H_2Cl_4 = C_6Cl_6 + 6HCl$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 256). — Beim völligen Chloriren des Benzols in Gegenwart von Antimonchlorid (H. MÜLLER, *J.* 1864, 523); ebenso aus Toluol und Xylol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 309). Perchlorbenzol tritt ganz constant als schliefsliches Zersetzungsproduct aromatischer Kohlenwasserstoffe auf, beim Chloriren mit überschüssigem Chlorjod bei 200°. RUOFF (*B.* 9, 1483) erhielt so C_6Cl_6 aus Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Terpentinöl, aber auch aus Anilin, Phenol, Thymol, Campher.

Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in langen, dünnen Prismen. Schmelzp.: 226°; Siedep.: 326°. Spec. Gew. = 1,569 bei 236°, = 1,5191 bei 266°, = 1,4624 bei 306° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, sehr schwer in siedendem, leichter in Benzol, namentlich in kochendem. Schwer löslich in Aether. 20ccm einer bei 16,5° gesättigten Lösung in CS_2 halten 0,4045 g C_6Cl_6 (BEILSTEIN, KUHLBERG).

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

Additiosprodukt. **Dichlortoluolhexachlorid** $C_7H_8Cl_8 = Cl_4.C_6H_3Cl_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Toluol mit überschüssigem Chlor und Stehenlassen (PIEPER, *A.* 142, 304). — Grofse Prismen (aus CS_2). Schwer löslich in kaltem Weingeist, etwas leichter in heifsem, noch leichter in Aether und sehr leicht in warmem Schwefelkohlenstoff. Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser bei 200° nur unvollkommen zersetzt. Mit alkoholischem Natron auf 110° erhitzt, entstehen: Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ (bei 280—290° siedende Flüssigkeit) und eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_2$.

Substitutionsprodukte.

1. **Monochlortoluol** $C_7H_7Cl = C_6H_4Cl.CH_3$. a. o-Chlortoluol *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790). Aus o-Toluidin durch Vertreten von NH_2 durch Cl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 79). — Siedep.: 157°. Wird vom Chromsäuregemisch völlig verbrannt, ohne eine Säure zu bilden.

b. m-Chlortoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin, durch Austauschen von NH_2 gegen Cl; aus gechlortem p-Toluidin (CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 4) durch Austausch von NH_2 gegen H (WROBLEVSKY, *A.* 168, 199). — Siedep.: 156°. Chromsäure oxydirt zu m-Chlorbenzoësäure.

c. p-Chlortoluol. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 334) oder besser von $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8, 1402). — Dem auf die angeführte Weise dargestellten p-Chlortoluol hängen Spuren von Beimengungen (wahrscheinlich o-Chlortoluol) an, welche das Krystallisiren desselben verhindern. Bereitet man es aber aus krystallisirtem p-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor, so erstarrt es bei 0° blättrig, schmilzt dann bei + 6,5° und siedet bei 160,5° (HÜBNER, MAJERT., *B.* 6, 794). Spec. Gew. = 1,0735 bei 27,2° (A., D.). Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

d. Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol (CANNIZZARO, *A. ch.* [3] 45, 768: BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). — Siedep.: 176°. Spec. Gew. = 1,107 bei 14° (LIMPRICHT). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die große Leichtigkeit, mit der es doppelte Zersetzungen eingeht. Sehr lebhaft wirkt z. B. eine alkoholische Lösung von KHS ein. Bei der Oxydation wird nur Benzoësäure gebildet. $C_6H_5.CH_2Cl + O_2 = C_6H_5.CO_2H + HCl$. Zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser fast glatt in HCl und Benzylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° und darauf folgende Destillation entstehen Anthracen $C_{14}H_{10}$ (LIMPRICHT, *A.* 139, 307), Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ (DORP, *B.* 5, 1070) u. a. Körper. Anthracen und Benzyltoluol sind in dem Rohprodukt der Reaktion nicht enthalten. Sie entstehen erst bei der Destillation eines zunächst gebildeten Chlorides $C_{14}H_{13}Cl.(2C_7H_7Cl = C_{14}H_{13}Cl + HCl)$. Dieses Chlorid zerfällt beim Destilliren in Chlorbenzyl, Benzyltoluol, HCl und einen Rückstand, der sich bei weiterem Erhitzen in Toluol und Anthracen spaltet. Außerdem entstehen in kleiner Menge Bittermandelöl C_7H_6O, Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ und ein Kohlenwasserstoff (ZINCKE, *B.* 7, 276). (Die Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$ werden von Wasser bei 190° nicht angegriffen). Chloraluminium wirkt heftig auf Benzylchlorid ein und erzeugt Toluol und Anthracen. Beim Erhitzen von Essigäther mit Benzylchlorid entstehen Essigsäureanhydrid und Stilben $C_{14}H_{12}$ (?). Phenylacetat, Benzylchlorid und etwas Aluminiumchlorid liefern Essigsäureanhydrid, Toluol, Anthracen und ein bei 310—320° siedendes Oel $C_{25}H_{24}O_2$, wahrscheinlich ein Gemenge von Benzylphenolacetat $C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$ und einem indifferenten Körper $C_{10}H_{10}O$ (Schmelzp. 39°; Siedep.: 290—300°) (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 722). Jodwasserstoffsäure reducirt bei 140° das Chlorbenzyl (aber nicht Chlortoluole) zu Toluol. — Beim Erhitzen von Chlorbenzyl mit Kohlenwasserstoffen und Zinkstaub wird die Benzylgruppe in den Kohlenwasserstoff eingeführt. Mit Benzol erhält man auf diese Weise Benzylbenzol. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$ (ZINCKE). — Mit Natrium liefert Benzylchlorid Dibenzyl $(C_7H_7)_2$. — Beim Kochen von Chlorbenzyl mit einer wässrigen Lösung von Bleinitrat wird Bittermandelöl gebildet (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 80). — Beim Kochen von Chlorbenzyl mit Kalisalzen in alkoholischer Lösung oder mit Silbersalzen entstehen zusammengesetzte Aether des Benzylalkohols. Mit Kaliumnitrat und wenig Wasser entstehen aber bei 150° Bittermandelöl, Benzoësäure, Anthracen u. a. flüssige Körper (BRUNNER, *B.* 9, 1745). — Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzylchlorid.

Chlorbenzylidenchlorobromsäure $C_6H_5.CH_2Cl.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CHCl.O.CrCl_2.OH$. — *Darstellung.* Durch Eintröpfeln einer Lösung von CrO_2Cl_2 (in 1 Thl. CS_2) in ein Gemisch gleicher Theile Benzylchlorid und CS_2 (ETARD. *A. ch.* [5] 22, 236). — Brauner Niederschlag. Entwickelt mit Wasser Bittermandelöl. — Zerfällt bei 170—180° in HCl und Chlorbenzylidenchromchlorid $C_7H_6Cl.CrO_2Cl = C_6H_5.CHCl.O.CrOCl$.

2. **Dichlortoluole** $C_7H_6Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH_3$. a. o-Dichlortoluol (unsymmetrisches) ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben unsymmetrischem m-Dichlortoluol, beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 341) oder besser von $MoCl_5$ (SCHULTZ, *A.* 187, 263, vrgl. ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8, 1401). — Siedep.: 196°. Spec. Gew. = 1,234 bei 21° (BEILSLEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 313), 1,259 bei 18,4° = 1,2518 bei 16° (A., D.). Wird von Chromsäuregemisch zu unsymmetrischer o-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

b. Unsymmetrisches m-Dichlortoluol ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (SCHULTZ).

c. Benachbartes m-Dichlortoluol (?) ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (SCHULTZ).

Theoretisch möglich sind 6 isomere Dichlortoluole. Dass das rohe, zweifachgechlorte Toluol ein Gemenge ist, trotz seines constanten Siedepunktes 196°, haben ARONHEIM und DIETRICH dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass sie dasselbe durch Chloriren in Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ überführten und diese durch Erhitzen mit Wasser auf 200° zerlegten. Sie erhielten zwei und SCHULTZ drei isomere Dichlorbenzoësäuren. Aus der Constitution dieser Säuren ergiebt sich die Constitution der Dichlortoluole, vorausgesetzt, dass beim Erhitzen mit Wasser keine molekulare Umlagerung stattgefunden hat, was bei der hohen Temperatur (200°) immerhin möglich ist. — Das Hauptprodukt der Einwirkung von 1 Mol. Chlor auf Toluol ist ganz vorwiegend p-Chlortoluol, aus welchem durch weiteres Chloriren nur zwei isomere Dichlortoluole entstehen können, nämlich o-$CH_3.C_6H_3Cl_2$ ($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$) und m-$CH_3.C_6H_3Cl_2$($CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$). Dass SCHULTZ drei isomere Dichlortoluole beobachten konnte, erklärt sich daraus, dass er nicht von reinem p-Chlortoluol ausgegangen ist, sondern das rohe p-Chlortoluol gleich weiter chlorirte. Im rohen p-$C_6H_4Cl.CH_3$ ist aber o-Chlortoluol vorhanden und dieses kann dann in m-Dichlortoluol, sowie in das benachbarte m-$CH_3.C_6H_3Cl_2$ ($CH_3 : Cl : Cl =$

1:2:6) übergehen, oder was weniger wahrscheinlich erscheint, in (v-)-o-$C_6H_3(CH_3)Cl_2$ (CH_3 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3).

d. Chlorbenzylchlorid p-$C_6H_4Cl.CH_2Cl$. *Bildung.* Drei Isomere sind möglich. Genauer untersucht ist nur das Paraderivat (NEUHOF, *A.* 146, 320). Es entsteht durch Chloriren von Chlorbenzyl bei Gegenwart von Jod oder bequemer durch Chloriren von p-Chlortoluol bei Siedehitze. — Schmelzp.: 29° (JACKSON, FIELD *B.* 11, 904). Siedep.: 213—214°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in Aether und CS_2. Liefert beim Kochen mit Wasser p-Chlorbenzylalkohol und HCl (J., F.). — Ein Chloratom geht leicht doppelte Zersetzungen ein. Bei der Oxydation entsteht p-Chlorbenzoësäure, beim Kochen mit einer Bleinitratlösung p-Chlorbenzoëaldehyd (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 320; 147, 352).

e. Benzylidenchlorid (Chlorobenzol, Benzalchlorid, Bittermandelölchlorid) $C_6H_5.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$ und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 39). Beim Chloriren von Toluol bei Siedehitze (BEILSTEIN, *A.* 116, 336; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 322; vrgl. LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Aus Bittermandelöl und Succinylchlorid. $C_7H_6O + C_4H_4O_2.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_2.O$ (REMBOLD, *A.* 138, 189); aus Bittermandelöl und $CO.Cl_2$ (KEMPF, *Z.* 1871, 79). — Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 1,2557 bei 14° (LIMPRICHT), = 1,245 bei 16° (CAHOURS). Siedep.: 212—214° (i. D.); spec. Gew. = 1,295 bei 16° (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 804). Tauscht leicht beide Chloratome aus. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° entsteht Bittermandelöl. Noch leichter erfolgt diese Umwandlung, wenn man Benzylidenchlorid mit 2 Mol. Vitriolöl auf 50° erwärmt und nach beendeter HCl-Entwicklung mit Wasser destillirt (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). — Bei der Einwirkung von Kali- oder Silbersalzen entstehen Derivate des Bittermandelöls. Oxalsaures Silber wirkt bei vorsichtigem Erwärmen, unter einer Schicht Steinöl, nach der Gleichung: $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2.C_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2AgCl + CO + CO_2$ (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). — Natrium erzeugt Stilben $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT). — Ammoniak bildet Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. — Triäthylphosphin wirkt, in Gegenwart von Alkohol, bei 120—130° nach der Gleichung: $3P(C_2H_5)_3 + C_7H_6Cl_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3PCl + (C_2H_5)_3P.HCl + (C_2H_5)_3PO$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). — Beim Erhitzen mit PH_4J wird Tribenzylphosphin gebildet. — Beim Chloriren oder Nitriren entstehen Paraderivate (HÜBNER, BENTE). — Verhalten gegen NH_3, Anilin, Toluidin u. s. w.: BÖTTINGER, *B.* 11, 840.

3. **Trichlortoluol** $C_7H_5Cl_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 317). a. Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ = (CH_3 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (LIMPRICHT, *A.* 139, 326) oder $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°, Siedep.: 237° (LIMPRICHT, *A.* 139, 326). Chromsäurelösung oxydirt zu Trichlorbenzoësäure (JANNASCH, *A.* 142, 301).

b. Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Chlorbenzyl in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 241°.

c. o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd o-$C_6H_4(OH).CHO$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = 1,413 bei 9°.

d. p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Durch Chloriren von Benzylidenchlorid in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 234°. Zerfällt mit Wasser bei 170° in Salzsäure und p-Chlorbenzoëaldehyd. HÜBNER und BENTE (*B.* 6, 804) erhielten, durch Chloriren von $C_6H_5.CHCl_2$, ein bei 255—260° (i. D.) siedendes Chlorbenzylidenchlorid, das bei der Oxydation unreine p-Chlorbenzoësäure lieferte.

e. Benzotrichlorid (Toluoltrichlorid) $C_6H_5.CCl_3$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und PCl_5 (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279; LIMPRICHT); beim völligen Chloriren von Toluol in der Hitze (LIMPRICHT, *A.* 135, 80; 139, 323). — Siedep.: 213—214° (B., K.); spec. Gew. = 1,380 bei 14° (L.). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und Benzoësäure, mit Alkohol in HCl und Benzoësäureester. Mit Natriumalkoholat entsteht der Aether $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. NH_3 erzeugt Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril; mit Anilin entsteht das Amidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitgrün. — Mit rauchender Salpetersäure wird sofort m-Nitrobenzoësäure erhalten (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). — Vitriolöl mit 4,6% Wasser bildet Benzoësäureanhydrid. — Verhalten: LIMPRICHT l. c.

Beim Behandeln von Benzotrichlorid mit Chlor im Sonnenlicht entsteht $C_{21}Cl_{26}$. Dieser Körper ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 152—153°, krystallisirt, löst sich nicht in Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$. Durch Zink und Schwefelsäure wird er in den Körper $C_{21}HCl_{25}$ übergeführt, welcher aus Alkohol in Tafeln krystallisirt, bei 102° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$ löst (SMITH, *J.* 1877, 420); beim Erhitzen von $C_{21}C_{26}$ mit Anilin auf 180° entsteht eine krystallisirte, äufserst lösliche Base (SMITH, *B.* 13, 33).

4. **Tetrachlortoluol** $C_7H_4Cl_4$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 286). a. Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol, zuletzt unter Zusatz von $SbCl_5$. — Kurze feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 276,5° (cor.) (LIMPRICHT, *A.* 139, 327); 91—92°, resp. 271° (B., K.). Sehr leicht löslich in CS_2 und C_6H_6, schwerer in Alkohol.

Ein isomeres flüssiges Tetrachlortoluol, Siedep.: 280—290°, erhielt PIEPER (*A.* 142, 305) beim Erhitzen von $C_7H_6Cl_6$ mit alkoholischem Kali auf 110°.

b. Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Chloriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ in der Hitze. — Siedep.: 273°. Spec. Gew. = 1,547 bei 23°.

c. o-Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ ($CHCl_2$: Cl : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze. (B., K.). — Siedep.: 257°. Spec. Gew. = 1,518 bei 22°. Giebt mit Wasser bei 220° den Aldehyd der o-Dichlorbenzoësäure.

d. Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 195). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 260°. Spec. Gew. = 1,51 (im flüssigen Zustande). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und o-Chlorbenzoësäure.

m-Derivat. *Bildung.* Aus Sulfobenzoësäure $C_7H_5O_2(SO_3H)$ und PCl_5 (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 158). — Siedep.: 235°. — LIMPRICHT (*A.* 134, 57) erhielt beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit PCl_5 auf 180°, neben Benzotrichlorid, wenig eines Körpers $C_6H_4Cl.CCl_3$, der gegen 250° siedete. Mit Wasser entstand daraus bei 140—150° Chlorbenzoësäure. Bei späteren Darstellungen (*A.* 139, 326) wurde der Siedep.: 255° und das spec. Gew. = 1,495 bei 14° beobachtet. Vielleicht lag das Para- oder Orthoderivat vor.

p-Derivat. *Bildung.* Durch Chloriren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 245°. Zerfällt mit Wasser bei 200° in HCl und p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlortoluol $C_7H_3Cl_5$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 298). a. Pentachlortoluol $C_6Cl_5.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod und zuletzt von $SbCl_5$. — Lange, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Siedep.: 301°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in kaltem CS_2, leichter in siedendem; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

b. Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ in der Hitze. — Siedep.: 296°. Spec. Gew. = 1,634 bei 25°.

c. Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Trichlortoluol in der Siedehitze. — Flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen, nadelförmigen Krystallen. Siedep.: 280—281°. Spec. Gew. = 1,607 bei 22°.

d. Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze. — Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,587 bei 21°. Die Versuche von ARONHEIM und DIETRICH, sowie von SCHULTZ, machen es wahrscheinlich, dass hierbei 3 isomere Verbindungen entstehen, weil das angewandte (rohe) Dichlortoluol selbst ein Gemenge von drei isomeren Körpern ist. Beim Erhitzen des Produktes mit Wasser auf 200° entstehen nämlich 3 Dichlorbenzoësäuren.

6. **Hexachlortoluol** $C_7H_2Cl_6$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 302). a. Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2.Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von $SbCl_5$. — Feine Krystallnadeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp: 103°; Siedep.: 325—327°. Schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, gar nicht in kaltem. Leicht löslich in kochendem Aether.

b. Tetrachlorbenzylidenchlorid $C_6HCl_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze. — Flüssig. Siedep.: 305—306°. Spec. Gew. = 1,704 bei 25°. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und den Aldehyd der Tetrachlorbenzoësäure.

c. Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol. — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedep.: 307—308°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und Trichlorbenzoësäure.

7. **Heptachlortoluol** C_7HCl_7 (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 306). a. Pentachlorbenzylidenchlorid $C_6Cl_5.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylidenchlorid bei Gegenwart von Jod und schliesslich von $SbCl_5$. — Flache, längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedep.: 334°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in siedendem. Wird von Wasser bei 300° nicht angegriffen.

b. Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetra-[chlo]rtoluol in der Siedehitze. — Feine kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. [Sied]ep.: 316°. Zerfällt mit Wasser bei 270° langsam in HCl und Trichlorbenzoësäure.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des o-Xylols** $CH_3.C_6H_4.CH_3$. **o-Tolylchlorid** $C_8H_9Cl = CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol bei Siedehitze (RAYMAN, *Bl.* 26, 534). — Siedep.: 197—199°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung o-Toluylsäurealdehyd (RAYMAN, *Bl.* 27, 498).

Tolylidenchlorid $C_8H_8Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CHCl_2$ [oder $C_6H_4(CH_2Cl)_2$?]. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze (RAYMAN). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103°. Siedet nicht unzersetzt bei 225°. Beim Kochen mit Bleinitratlösung entsteht ein in Tafeln krystallisirender Körper [Phtalsäurealdehyd $C_6H_4(CHO)_2$?]. — Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze erhielt RAYMAN noch eine in Aether schwerer lösliche Verbindung, die bei 83° schmolz, wahrscheinlich $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (?).

Das **Phtalylalkoholchlorid** $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$, durch Sättigen von Phtalylalkohol $C_6H_4.(CH_2.OH)_2$ mit Salzsäuregas bereitet, ist flüssig und nicht flüchtig. Beim Erhitzen mit wässriger Bleinitratlösung geht es in Phtalid $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ über (HESSERT, *B.* 12, 648).

2. **Derivate des m-Xylols. Chlorxylol** $C_8H_9Cl = C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Xylol in Gegenwart von Jod (VOLLRATH, *Z.* 1866, 488).

m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Xylol bei Siedehitze (GUNDELACH, *Bl.* 26, 43; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Siedep.: 195—196°. Spec. Gew. = 1,079 bei 20°.; = 1,064 bei 20°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung m-Toluylsäurealdehyd.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Jod (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 554). — Blätter, schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 222°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$ (HOLLEMANN). Nadeln. Siedep.: 254—256°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heißem.

3. **Derivate des p-Xylols. Tolylchlorid** $C_8H_9Cl = CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von (Para-?) Xylol in der Siedehitze (GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). — Siedep.: 192°. Greift die Augen stark an. Bei 1stündigem Kochen mit einer Lösung von Bleinitrat (in 6—7 Thln. Wasser) entsteht p-Toluylsäurealdehyd.

Tolylenchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von (reinem p-Xylol in der Siedehitze (GRIMAUX). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Siedet unter Zersetzung bei 240—250°. Beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° entsteht Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). Mit alkoholischem Kali entsteht Tolylenmonoäthyläther $OH.C_8H_8.OC_2H_5$.

4. **Derivate des Aethylbenzols.** **α-Phenyläthylchlorid** $C_8H_9Cl = C_6H_5.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenes Methylphenylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 194°.

β-Phenyläthylchlorid $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 240). (Beim Bromiren von Aethylbenzol entsteht α-Phenyläthylbromid. — Siedet bei 200—204°, dabei zum großen Theile in HCl und Styrol C_8H_8 zerfallend. Geht beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium in Hydrozimmtsäurenitril $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ über.

Dichloräthylbenzol $C_8H_8Cl_2$. 1. Styrolchlorid $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Chlor (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 309). — Dicke Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorstyrol C_8H_7Cl.

2. $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und PCl_5 (FRIEDEL, *Bl.* I. [1858/59], 7).

Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). — Flüssig.

4. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. Trocknes Chlor wirkt sehr energisch auf kalt gehaltenes Mesitylen. Man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trichlormesitylen, welches man in siedendem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich Trichlormesitylen ab. Mono- und Dichlormesitylen werden durch Fraktionniren getrennt (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 323).

Monochlormesitylen $C_9H_{11}Cl = C_6H_2Cl(CH_3)_3$. Siedep.: 204—206°. **Erstarrt nicht** bei — 20°. — Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Chlormesitylensäure.

Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2 = C_6HCl_2(CH_3)_3$. Prismen (aus Alkohol). **Schmilzt** bei 59°. Siedep.: 243—244°. Verflüchtigt sich stark bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als Monochlormesitylen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Oxydationsmittel (CrO_3, HNO_3) wirken kaum ein.

Trichlormesitylen $C_9H_9Cl_3 = C_6Cl_3(CH_3)_3$. Lange feine Nadeln. **Schmelzp.**: 204—205°. Sublimirt in Spiefsen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Leicht löslich in Aether. Sehr beständig. Chromsäuregemisch und conc. Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

2. **Derivate des Aethyltoluols** (?). **Dichloräthyltoluol** $C_9H_{10}Cl_2$. *Bildung.* Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ zerfällt bei der Destillation in Propylen, gechlortes Kresol und ein bei 365° siedendes Oel $C_9H_{10}Cl_2$ (LALEMAND, *J.* 1856, 621).

5. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des Cymols** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **α-Monochlorcymol** $C_{10}H_{13}Cl(CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Chloriren von Camphercymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1249); aus Carvacrol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090). — Siedep.: 208—211°; spec. Gew. = 1,014 bei 14°. Wird von verd. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) zu Chlortoluylsäure $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ (Schmelzp.: 194—196°) oxydirt.

β-Chlorcymol $(CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Thymol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 11, 364). — Siedep.: 208—210°. Wird von verd. Salpetersäure zu Methylchlorhydrozimmtsäure $C_6H_3(CH_3)Cl.(CH_2.CH_2.CO_2H)$ oxydirt. — Natriumamalgam reducirt zu Cymol (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 63).

Das **Chlorcumyl** $C_{10}H_{13}Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ aus Cuminalkohol und HCl geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in gewöhnliches Cymol über (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 369).

Dichlorcymol $C_{10}H_{12}Cl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Chloriren von Cymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1252). — Flüssig. Siedep.: 240—244°.

2. **Derivate des Isocymols** (p-Isopropyltoluol) $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Cumylchlorid** $C_{10}H_{13}Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben carbaminsaurem Cuminyl $NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). — Flüssig. Siedep.: 220—204°.

Cumylidenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2 = CHCl_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Cuminol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 44). — Flüssig. Bei der Darstellung dieses Körpers wendet man zweckmäfsig auf 2 Thle. Cuminol 5 Thle. PCl_5 an (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Siedep.: 255—260° (CAHOURS). Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in Cuminol über (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 311).

IV. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Brom wirkt auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} wie Chlor, nur langsamer. Bei Gegenwart von Jod erfolgt die Bromirung rascher und im Kern. Bei Siedehitze tritt das Brom in die Seitenkette, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Ist dem zu bromirenden Körper nicht genug Jod zugesetzt, so erfolgt bei höherer Temperatur auch eine Bromirung im Kern (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 10). Bei Gegenwart von wenig Bromalumnium wirkt das Brom sehr lebhaft ein. Es entstehen zunächst Additionsprodukte, die sehr leicht mit Brom reagiren (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 306). Durch Ersetzen der NO_2-, NH_2- oder HO-Gruppe durch Brom in den Nitro- u. s. w. derivaten der Kohlenwasserstoffe entstehen natürlich ebenfalls Bromderivate.

1. Derivate des Benzols.

Additionsprodukt. **Benzolhexabromid** $C_6H_6.Br_6$. *Bildung.* Aus (kaltgehaltenem) Benzol und Brom an der Sonne (MITSCHERLICH, *P.* 35, 374). — Krystallisirt aus Aether in mikroskopischen, schiefen rhombischen Säulen (LASSAIGNE). Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Tribrombenzol. — Lässt man auf eine Lösung von Benzolhexabromid in Benzol Zinkäthyl einwirken und behandelt das Produkt mit Chromsäuregemisch, so werden Benzoësäure, Dibrombenzoësäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten (ADOR, RILLIET, *Bl.* 24, 485).

Substitutionsprodukte 1. **Brombenzol** C_6H_5Br. Siedep.: 154,86—155,52°; spec. Gew. = 1,51768 (bei 0°), = 1,50236 bei 11,46°, = 1,48977 bei 20,96°, = 1,41163 bei

77,76° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Beim Nitriren entstehen 2 isomere Bromnitrobenzole. — Geht innerlich eingenommen als Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{10}BrNSO_3$ u. s. w. in den Harn über. Viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dibrombenzol** $C_6H_4Br_2$.

a. o-Dibrombenzol.. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Benzol (RIESE, *A.* 164, 176). Leichter erhält man es aus o-Bromnitrobenzol durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom (KÖRNER). — Siedep.: 223,8° bei 751,6 mm (K.). Erstarrt bei —·6° und schmilzt bei —1°. Spec. Gew. = 2,003 bei 0°, = 1,977 bei 17,6°, = 1,858 bei 99° (K.).

b. m-Dibrombenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromanilin mit Salpetrigäther (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169): aus m-Dinitrobenzol durch Austauschen der Nitrogruppen gegen Brom (KÖRNER; WURSTER, *A.* 176, 170). — Siedep.: 219,4° bei 758,4 mm Spec. Gew. = 1,955 bei 18,6° (gegen Wasser von 4,2°). Erstarrt nicht bei — 26°. — Geht beim Behandeln mit Chlorameisenester und Natrium in m-Brombenzoësäureester und dann in Isophtalsäureester über (WURSTER).

p-Dibrombenzol. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-Dibrombenzol, beim Bromiren von Benzol (COUPER, *A. ch.* [3] 52, 309). — Aus p-Bromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 221); aus p-Bromanilin durch Austauschen von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 454). — *Darstellung.* Man kocht 36—48 Stunden lang am Kühler ein Gemenge von 1 Thl. Benzol und 8 Thln. Brom (RICHE, BÉRARD, 133, 51; RIESE, *A.* 164, 162). — Monokline Prismen oder Blätter (FRIEDEL, *J.* 1869, 387). Schmelzp.: 89,3° (cor.); Siedep.: 219°. Spec. Gew. = 2,220 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Liefert mit Jodmethyl und Natrium p-Xylol (MEYER, *A.* 156, 281). Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium entsteht wesentlich ein Bromid $C_{30}H_{19}Br$ (?), daneben Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (RIESE, *A.* 164, 164). Beim Kochen von p-Dibrombenzol mit Vitriolöl entstehen: Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 136—138°) und etwas Perbrombenzol (Schmelzp.: 306—308°), aber keine Sulfonsäure (HERZIG, *M.* 2, 195).

3. **Tribrombenzol** $C_6H_3Br_3$.

a. Unsymmetrisches (gewöhnliches) (Br_3 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus allen 3 Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser im Rohr (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1060); aus Benzolhexabromid und alkoholischem Kali (MITSCHERLICH); aus Dibromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 224); aus o-, m-, p-Bromnitrobenzol durch Ersetzen von NO_2 durch Brom (KÖRNER); aus m-Dibromanilin durch Einführung von Brom an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 454; WURSTER, *B.* 6, 1490). — Nadeln. Schmelzp: 44°; Siedep.: 275—276°. Schwer löslich in Alkohol.

b. Symmetrisches (Br_3 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Tribromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 173); aus symmetrischem m-Dibromanilin bei Ersatz von NH_2 durch Br (KÖRNER). — *Darstellung.* Man löst Tribromanilin in warmem Weingeist von 95 %, fügt genügend viel einer concentrirten, heißen, wässrigen Lösung von Kaliumnitrit hinzu und dann nach und nach verd. H_2SO_4 bis zur stark sauren Reaktion (BAESSMANN, *A.* 191, 206). — Nadeln. Schmelzp.: 119,6° (K.); Siedep.: 278°. Schwierig löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Vitriolöl entsteht Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure. Eine Verkohlung erfolgt durch das Kochen nicht, nur wird durch zu lange Einwirkung das Perbrombenzol weiter zersetzt (HERZIG, *M.* 2, 197).

c. Benachbartes (Br:Br:Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Dibrom-p-Nitranilin (NH_2 : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 6 : 4) wird in Tribromnitrobenzol übergeführt und aus Letzterem die NO_2-Gruppe eliminirt, indem man zunächst Tribromanilin darstellt und dieses mit Salpetrigäther behandelt (KÖRNER). — Große rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp: 87,4°.

4. **Tetrabrombenzol** $C_6H_2Br_4$.

a. Symmetrisches (gewöhnliches) (Br_4 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom auf 150° (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52); aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—140° (K.)

b. Unsymmetrisches (Br_4 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Tribromphenol und PBr_5 (KÖRNER, *A.* 137, 218; MAYER, 137, 227); aus Tetrabromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe oder aus Tribromanilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (WURSTER, NOELTING, *B.* 7, 1564). — *Darstellung.* Man übergießt Tribromanilin mit Eisessig und conc. Bromwasserstoffsäure, und leitet unter Erwärmen salpetrige Säure ein, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hat (RICHTER, *B.* 8, 1428). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.; 329° (KÖRNER, *J.* 1875, 343). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, ziemlich löslich in heißem, leicht in Aether, C_6H_6, CS_2.

c. Tetrabrombenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 911). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

5. **Pentabrombenzol** C_6HBr_5. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und Brom bei 250°

(KEKULÉ, *A.* 137, 172); bei 8—14tägigem Erhitzen von s-Tribrombenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (BÄSSMANN *A.* 191, 208); aus Alizarin und Bromjod bei 250° (DIEHL, *B.* 11, 191). — Nadeln (aus Benzol-Alkohol). Wenig löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 260° (DIEHL).

6. **Perbrombenzol** C_6Br_6. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzol (oder Toluol) mit Bromjod, zuletzt bei 350—400° (GESSNER, *B.* 9, 1507). Aus Bromanil $B_6Br_4O_2$ und PBr_5 (RUOFF, *B.* 11, 403). — *Darstellung.* In durch Schnee gekühltes chlorfreies (mit Wasser wiederholt gewaschenes) Brom bringt man 4—5 mg Aluminium und dann tropfenweise $^2/_3$ der theoretischen Menge Benzol. Das Gemenge bleibt 1 Tag lang stehen (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 214). — Sehr ähnlich dem Perchlorbenzol. Krystallisirt aus Toluol in langen Nadeln. Schmilzt oberhalb 315°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, $CHCl_3$, C_6H_6.

Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr. a. m-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus gebromtem p-Chloranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 326). — Siedep.: 196°. Giebt beim Nitriren zwei Chlorbromnitrobenzole.

b. p-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus p-Bromanilin durch Einführung von Cl an die Stelle NH_2 oder aus p-Chloranilin durch Eintritt von Br an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *Z.* 1866, 201). Durch Kochen von Chlorbenzol mit Brom (KÖRNER). — Schmelzp.: 67,4°: Siedep.: 196,3° bei 756,1 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

1. **Monobromtoluol** $C_7H_7Br = C_6H_4.CH_3$. a. o-Bromtoluol. *Bildung.* Beim Bromiren von Toluol (HÜBNER, JANNASCH, *A.* 170, 117). Aus o-Toluidin durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (WROBLEVSKY, *A.* 168, 171). — *Darstellung.* Das vom festen Bromtoluol durch Abpressen getrennte Bromtoluol wird in einer Kältemischung möglichst von p-Bromtoluol befreit. Durch Destillation seiner alkoholischen Lösung verflüchtigt sich mit den Alkoholdämpfen noch beigemengtes p-Bromtoluol. Man kann Letzteres auch durch Natrium zerstören, da Natrium auf o-Bromtoluol in der Kälte ohne Wirkung ist (LUGININ, *B.* 4, 514). Man löst das Bromtoluol in Benzol, giebt Natrium hinzu und lässt 8 Tage lang stehen. Dann wird destillirt und das bei 170—190° Siedende noch 3—4 mal in gleicher Weise behandelt (REYMAN, *Bl.* 26, 533). — Siedep.: 182—183°; spec. Gew. = 1,401 bei 18° (W.). Liefert mit Chromsäuregemisch keine Säure, verdünnte Salpetersäure oxydirt aber zu o-Brombenzoësäure (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Mit Jodmethyl und Natrium entsteht Xylol (H., J.).

b. m-Bromtoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; aus bromirten p-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 168, 155). — *Darstellung:* GRETE, *A.* 177, 231. — Siedep.: 184,3° bei 758,7 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 334). Spec. Gew. = 1,4009 bei 21°. Erstarrt nicht bei —20°. Wird vom Chromsäuregemisch zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

c. p-Bromtoluol. *Bildung.* Entsteht, neben etwas o-Bromtoluol, beim Bromiren von Toluol in der Kälte (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 293; vrgl. GLINZER, FITTIG, *A.* 136, 301). — *Darstellung.* Durch Abkühlen des gebromten Toluols gelingt es das meiste o-Bromtoluol wegzuschaffen. Schneller erfolgt die Reinigung, wenn man flüssiges, rektificirtes Bromtoluol mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure schüttelt. Die, nach einigem Stehen in der Kälte, abgeschiedene feste Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 28,5°; Siedep.: 185,2° (i. D.) (HÜBNER, POST, *A.* 169, 6). Spec. Gew. = 1,4092 bei 21,5° (F., G.), = 1,4109 bei 22° (gegen Wasser von 0° (KEKULÉ, *A.* 137, 192). Giebt mit Jodmethyl und Natrium- p-Xylol. Wird bei der Oxydation in p-Brombenzoësäure übergeführt. p-Bromtoluol einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Brombenzoësäure und p-Bromhippursäure über (PREUSSE, *H.* 5, 63). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren.

Verbindung $C_7H_8Br.2CrO_2Cl = C_6H_4Br.CH(OCrOCl)_2$. *Darstellung.* Durch Uebergießen von (rohem) p-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 241). — Brauner Niederschlag. Liefert mit H_2O p-Brombenzaldehyd.

d. Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol (BEILSTEIN, *A.* 143, 369); beim Sättigen von Benzylalkohol mit Bromwasserstoff (KEKULÉ, *A.* 137, 190). — *Darstellung.* Bromdampf wird in dampfförmiges Toluol geleitet (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 108). — Siedep. 198—199°; spec. Gew. = 1,4380 bei 22° (gegen Wasser von 0°). Der Dampf reizt heftig zu Thränen.

2. **Dibromtoluol** $C_7H_6Br_2 = C_6H_3Br_2.CH_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 181; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). a. Unsymmetrisches Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von Toluol, namentlich bei Gegenwart von Jod und an der Sonne (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus gebromten p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4) durch Austausch von

NH_2 gegen Brom (WROBLEVSKY). — Siedep.: 238—239° (W.), 239—241° (J.). Spec. Gew. = 1,812 bei 19°. Erstarrt nicht bei —20°. — Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig oxydirt zu Dibrombenzoësäure (HÜBNER, *B.* 8, 560). — Giebt mit Salpetersäure ein bei 86—87° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

b. Benachbartes o-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Dibrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 27,4—28°. Liefert ein bei 56,5—57,5° schmelzendes Nitroderivat. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 130° Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 146—148°).

c. (a-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von (s-)m-Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 75°) mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Bleibt bei —20° flüssig. Giebt ein bei 81° schmelzendes Mononitroderivat.

Nach FITTIG (*A.* 147, 39) entsteht beim Bromiren von Toluol in der Kälte, ohne Zusatz von Jod, eine kleine Menge eines bei 107—108° schmelzenden Dibromtoluols, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

d. (s-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromten p-Toluidin (CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 3 : 5) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY); ebenso aus zweifach-gebromtem o-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 60°; Siedep.: 241° (W.); Schmelzp.: 39°; Siedep.: 246° (N., W.). Giebt ein bei 124° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

e. (v-)m-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY); ebenso aus Di-o-Brom-p-Toluidin (CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 2 : 6) (NEVILE, WINTHER). — Siedep.: 246°. Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew.: = 1,812 bei 22°. Giebt ein bei 79° schmelzendes Dibromnitrotoluol (W.) und ein bei 162° schmelzendes Dinitroderivat.

f. p-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol; aus (a-)m-Brom-o-Toluidin (WROBLEVSKY), oder aus (a-)o-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Siedep.: 236°. Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,8127 bei 19°. Wird vom Chromsäuregemisch nicht oxydirt; geht aber bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in p-Dibrombenzoësäure über. — Liefert ein bei 87° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

g. o-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, durch Bromiren von rohem Bromtoluol (JACKSON, *B.* 9, 932). Durch Abpressen des abgekühlten Produktes wird das Meiste der p-Verbindung entfernt. Destillirt man das Flüssige mit Wasser, so geht zunächst die o-Verbindung über. Rein erhält man dieselbe durch Bromiren von o-Bromtoluol. — Krystallisirt bei 0° in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 30° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 315). Liefert beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, Anthracen, etwas Phenanthren, Dibenzyl, Ditolyl (?) u. s. w. (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 391). Siedet nicht unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung.

h. m-Brombenzylbromid. *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol in der Hitze (JACKSON). — Blätter oder blättrige Nadeln. Schmelzp.: 41°. Schwer mit Wasserdampf flüchtig, aber sehr leicht mit Aetherdampf. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung. Beim Behandeln mit alkoholischem Natriumacetat entsteht essigsaurer Brombenzylester. Der daraus gewonnene Brombenzylalkohol geht bei der Oxydation in m-Brombenzoësäure über.

i. p-Brombenzylbromid (JACKSON). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes (rohes) p-Bromtoluol. — Nadeln (aus Alkohol) oder große rhombische Prismen (aus o-Brombenzylbromid). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem, CS_2, Aether u. s. w. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Brombenzoësäure.

k. Benzylidenbromid $C_6H_5.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und PBr_5 (MICHAELSON, LIPPMANN, *Bl.* 4, 251). — Siedet (nur im Vacuum) unzersetzt bei 130 bis 140° bei 20 mm. Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium auf 180° in Toluol und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$.

3. **Tribromtoluol** $C_7H_5Br_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 194; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). (Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419).

a. (a-)v-Tribromtoluol $C_6H_2Br_3.CH_3$(CH_3 : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Flüssig. Siedep.: 260°. Erstarrt nicht bei — 20° (W.). Schmelzp.: 88—89° (N., W.).

b. (v-)v-Tribromtoluol (CH_3 : Br_3 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Behandeln des v-Tribrom-m-Toluidins (CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 3 : 4 : 5 : 6) mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 44—44,7°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 106—107° schmelzendes Nitroderivat.

c. s-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus dreifach-gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 70°. Siedep.: 290° (W.); Schmelzp.: 66° (N., W.). In Alkohol sehr schwer löslich. Giebt ein bei 215° schmelzendes Tribromnitrotoluol (W.) und ein bei 217—220° schmelzendes Dinitroderivat (N., W.).

d. (a-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 45—46°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Lange flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt beim Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 95—170° schmelzendes Nitroprodukt.

e. (s-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 74—75°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER); — aus nitrirtem (a)-o-Dibromtoluol durch Reduktion u. s. w. (N. W., *B.* 14, 417). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,2—112,8°.

f. (v-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:5:6$). *Bildung.* Aus dem Tribrom-m-Toluidin ($CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:2:5:6$) (Schmelzp.: 93—94°) und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 91° schmelzendes Nitroderivat.

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 103) soll beim Erhitzen von Tribromphenolkalium mit Kaliumacetat ein in kleinen Nadeln krystallisirendes **Tribromtoluol** entstehen, das bei 150° schmilzt, sich leicht in heifsem Alkohol und wenig in Aether löst.

4. **v-Tetrabromtoluol** $C_7H_4Br_4$ (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). a. v-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 96°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5°. Giebt ein bei 212° schmelzendes Nitroprodukt.

b. s-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 93—94°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Alkohol. Liefert ein bei 213° schmelzendes Nitroderivat.

c. a-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 100—101°) durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von Tetrabrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit. — Schmelzp.: 105—108°. Giebt ein bei 215—216° schmelzendes Nitroderivat.

5. **Pentabromtoluol** $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5.CH_3$. *Bildung.* Man tröpfelt Toluol in auf 0° abgekühltes, reines (chlorfreies) Brom, dem etwas Bromaluminium zugesetzt ist (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 286); aus Tetrabrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 976). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 282—283°. Sublimirbar. Wenig löslich in Eisessig und Alkohol.

Erhitzt man Toluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt bis auf 350—400°, so wird Perbrombenzol C_6Br_6 gebildet (GESSNER, *B.* 9, 1508).

6. **p-Chlorbenzylbromid** $C_7H_6ClBr = p\text{-}C_6H_4Cl.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Bromiren von p-Chlortoluol bei 160° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 905). — Schmelzp.: 48,5°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des m-Xylols. Bromxylol** $C_8H_9Br = C_6H_3Br(CH_3)_2$. a. (a-)Bromxylol ($CH_3:CH_3:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Xylol. — Siedep.: 203—204° (FITTIG, 147, 31).

b. s-Bromxylol ($CH_3:CH_3:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Aus gebromtem m-Xylidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215). — Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,362 bei 20°. Erstarrt nicht bei — 20°. Giebt mit Bromäthyl und Natrium symmetrisches Dimethyläthylbenzol.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2 = C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. Schmelzp.: 72° (FITTIG, *A.* 156, 236). Siedep.: 255—256° (FITTIG, *A.* 147, 25).

Ein isomeres Dibromxylol $CH_3:CH_3:Br:Br = 1:3:4:5$) (?) erhielt WROBLEVSKY (*A.* 192, 216) beim Behandeln von gebromtem m-Xylidin mit Salpetrigäther (neben s-$C_6H_3(CH_3)_2Br$. — Siedep.: 252°. Bleibt bei — 20° flüssig.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Xylol und überschüssigem Brom nach längerem Stehen (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 241°. Fast gar nicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

2. **Derivate des p-Xylols. Monobromxylol** $C_8H_9Br = C_6H_3Br(CH_3)_2$ (JANNASCH, *A.* 171, 82; vrgl. FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 283). — Siedep.: 199,5—200,5°. Erstarrt bei 0° zu Blättern oder Tafeln, die bei + 10° schmelzen. Eine Lösung von CO_2 in Eisessig oxydirt zu Brom-p-Toluylsäure.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2 = C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. a. (s-(Dibrom-p-Xylol ($CH_3:CH_3:Br_2$

$=1:4:2:5$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylol in Gegenwart von Jod (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 26). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75,5° (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Liefert mit Jodmethyl und Natrium Durol s-$C_6H_2(CH_3)_4$.

b. Tolylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus Brom und siedendem p-Xylol (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). — Rhomboidale Blätter (aus Chloroform). Schmelzp.: 145—147°. Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

3. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$.

Bromäthylbenzol $C_8H_9Br = C_6H_4Br.C_2H_5$. a. p-Bromäthylbenzol. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylbenzol in der Kälte (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 282). — Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,34 bei 13,5°. Wird zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

b. α-Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol (BERTHELOT, *Bl.* 10, 343). Aus Methylphenylcarbinol und HBr (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142; ENGLER, BETHGE *B.* 7, 1126). — Siedet unter erheblicher Zersetzung in HBr und Styrol C_8H_8. Destillirt unzersetzt bei 148—152° bei 500 mm (THORPE, *Z.* 1871, 131). Liefert mit Kalisalzen Ester des Methylphenylcarbinols. Beim Behandeln mit Zinkstaub entsteht symmetrisches Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Brom (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 306); aus Aethylbenzol und 2 Mol. Brom bei 145—150° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — *Darstellung.* Man gießt Brom in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Styrol in gleich viel Chloroform (GLASER, *A.* 154, 154). — Man lässt Brom in heißes, reines Aethylbenzol (aus krystallisirtem Benzol bereitet) eintropfen (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). — Undeutliche Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 68—69°. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande; hält sich besser unter Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 190° in HBr und α-Bromstyrol C_8H_7Br (GLASER).

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3 = C_6H_5.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von β-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 142). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Ligroïn). Schmelzp.: 37—38°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

4. **Bromderivate der Kohlenwasserstoffe** C_9H_{12}.

1. **Derivate des Pseudocumols. Bromcumol** $C_9H_{11}Br = C_6H_2Br(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:Br = 1:2:4:5$) (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 323). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 230—240°.

Dibromcumol $C_9H_{10}Br_2 = C_6HBr_2(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:Br_2 = 1:2:4:3:5$). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 277—278°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (JANNASCH, SÜSSENGUTH, *Z.* 1871, 454).

Tribromcumol $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Schmelzp.: 225—226°. Sublimirbar. In kochendem Alkohol sehr schwer löslich (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 267).

2. **Derivate des Mesitylens** s $C_6H_3(CH_3)_3$ (FITTIG, STORER, *A.* 147, 6).

Brommesitylen $C_9H_{11}Br = C_6H_2Br(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:Br = 1:3:5:2$). Aus Brom und kalt gehaltenem Mesitylen. — Flüssig. Siedep.: 225°. Spec. Gew. = 1,3191 bei 10°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei −1°. Chromsäuregemisch oxydirt zu Brommesitylensäure $C_9H_9BrO_2$.

Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2 = C_6HBr_2(CH_3)_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 285°.

Tribrommesitylen $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Kleine (Nadeln aus Alkohol) oder kleine monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 224°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer löslich in heißem (Unterschied von Dibrommesitylen; (vrgl. HOFMANN, *A.* 71, 128).

3. **Derivat des Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$.

Bromäthyltoluol $C_9H_{11}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_2H_5$ ($CH_3:C_2H_5:Br = 1:4:2$). *Bildung.* Beim Bromiren von Aethyltoluol bei 0° (REMSEN, MORSE, *B.* 11, 225). — Geht bei der Oxydation, durch Chromsäuregemisch, in Brom-p-Toluylsäure über.

4. **Derivate des Normalpropylbenzols** $C_6H_5.C_3H_7$.

Dibrompropylbenzol $C_6H_5.C_3H_5Br_2$ s. Allylbenzol C_9H_{10}.

$C_6H_5.C_3H_4Br_3$, $C_6H_5.C_3H_4Br_2Cl$ s. Styron.

Tetrabrompropylbenzol $C_9H_8Br_4$. Zähflüssige Masse (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 147, 327).

5. **Derivate des Isopropylbenzols** (Cumol) $C_6H_5.C_3H_7$.

p-Bromisopropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$. Siedep.: 218—220°; spec. Gew. = 1,3223

bei 13°. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure (MEUSEL, *Z.* 1867, 322). — Siedep.: 217°; spec. Gew. = 1,3014 bei 15° (JACOBSEN, *B.* 12, 430).

Pentabromisopropylbenzol $C_9H_7Br_5$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Cumol mit überschüssigem Brom in der Kälte (MEUSEL). — Nadeln. Schmelzp.: 97° (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 147, 326). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Scheidet bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali KBr ab.

5. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des Durols** s $C_6H_2(CH_3)_4$.

Monobromdurol $C_{10}H_{13}Br$. Blätter. Schmelzp.: 65° (GISSMANN, *A.* 198, 388).

Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. Lange dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 161); 202—203° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 372). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem.

2. **Derivat des unsymmetrischen Tetramethylbenzols** a-$C_6H_2(CH_3)_4$.

Brom-a-Tetramethylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (JANNASCH, *B.* 8, 356). Siedep.: 252—254° (BIELEFELDT, *A.* 198, 388).

3. **Derivate des Dimethyläthylbenzols** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$.

1. Symmetrisches Dimethyläthylbenzol. **Tribromdimethyläthylbenzol** $C_{10}H_{11}Br_3 = s\ C_6Br_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Sublimirt bei niederer Temperatur. Destillirt unzersetzt weit über 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (JACOBSEN, *B.* 7, 1434).

2. Der isomere Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ aus Mesitylen (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689) gab mit (4 At.) Brom ein **Dibromderivat** $C_{10}H_{12}Br_2$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirte und bei 196—202° schmolz.

4. **Derivate des p-Methylpropylbenzols (Cymol)** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$.

Bromcymol $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7(CH_3 : Br : C_3H_7 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Cymol in Gegenwart von Jod (LANDOLPH, *B.* 5, 267, vrgl. FITTICA, *A.* 172, 310). — Siedep.: 233—235° (i. D.). Spec. Gew. = 1,269 bei 17,5°. Wird von verd. Salpetersäure zu Bromtoluylsäure oxydirt. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit CH_3J und Na oder mit CO_2 und Na, das Jod zu eliminiren.

Dibromcymol $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 272°. Spec. Gew. = 1,596 bei 14° (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ und dann Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4$.

5. **Derivate des Normalbutylbenzols** $C_6H_5.C_4H_9$.

Dibromderivate $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.C_4H_7.Br_2$. a. Aus Butenylbenzol $C_6H_5.C_4H_7$ und Brom (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 261; PERKIN, *J.* 1877, 382). — Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (R.). Giebt beim Ueberleiten über glühenden Kalk Naphtalin $C_{10}H_8$.

b. Aus Phenylbutylen $C_{10}H_{12}$. Flüssig.

6. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Derivat des symmetrischen Diäthyltoluols** s $CH_3(C_6H_3)(C_2H_5)_2$.

Tribromdiäthyltoluol $C_{11}H_{13}Br_3$ (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Feine Nadeln. Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. **Derivat des Isoamylbenzols** $C_6H_5.C_5H_{11}$.

Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Isoamylbenzol erst in der Kälte und dann im Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 161). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

3. **Derivat des Laurols.**

Tribromlaurol $C_{11}H_{13}Br_3$. *Bildung.* Aus Laurol und Brom in der Kälte (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. In heißem Alkohol ziemlich löslich. — Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 93) giebt Laurol $C_{10}H_{14}$ beim Bromiren Dibromlaurol $C_{10}H_{12}Br_2$ — Nadeln. Schmelzp.: 201°, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

4. **Bromide der Kohlenwasserstoffe** $C_{11}H_{14}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

7. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{18}$.

Tribrom-p-Isoamyltoluol $C_{12}H_{15}Br_3$. *Bildung.* Aus p-Isoamyltoluol und Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 165). — Dickflüssige, fadenziehende Masse, löslich in sehr viel heißem Alkohol.

Dibromid des Isopropylallylbenzols $C_{12}H_{16}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

8. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$.

Dibromid des Isopropylbutenylbenzols $C_{13}H_{18}.Br_2$ — s. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

V. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Jod wirkt nicht direkt substituirend auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein. Um in diesen den Wasserstoff gegen Jod auszutauschen, erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit Jod und Jodsäure auf 200—240°. Die Einwirkung geschieht nach der Gleichung: $5C_6H_6 + 4J + HJO_3 = 5C_6H_5J + 3H_2O$ (KEKULÉ, *A.* 137, 161). Jodderivate werden ebenfalls erhalten, wenn man in Nitro-, resp. Amidoderivaten die NO_2- (oder NH_2-) Gruppe gegen Jod auswechselt. In gleicher Weise entstehen die Chlorjod-, Bromjodderivate u. s. w.

1. Derivate des Benzols C_6H_6.

Jodbenzol C_6H_5J. *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 349: 1862, 251); beim Erhitzen von Benzol mit Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 197). Aus Anilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *J.* 1866, 447). Aus Phenol $C_6H_5(OH)$ und PJ_3 (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). — *Darstellung.* Je 10 g HJO_3, 20 g C_6H_6 und 15 g J werden auf 200—240° erhitzt. Man lässt von Zeit zu Zeit die Gase austreten (KEKULÉ). — Siedep.: 188,2° (cor.) (K.); 190—190,5° (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588). Spec. Gew. = 1,833 bei 15° (KEKULÉ), = 1,69 (SCHÜTZENBERGER), = 1,64 bei 15° (LADENBURG, *A.* 159, 255). Wird in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam leicht in Benzol übergeführt. Festes Aetzkali ist bei 250° ohne Wirkung.

Dijodbenzol $C_6H_4J_2$. a. o-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus o-Jodnitrobenzol durch Ersetzen der NO_2-Gruppe durch Jod (KÖRNER, *J.* 1875, 318). — Krystallisirt leicht und siedet höher als p- oder o-Dijodbenzol.

b. m-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus m-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER); aus m-Dijodanilin durch Elimination von NH_2 (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Rhombische Tafeln (aus ätherhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 40,4°; Siedep.: 284,7° bei 756,5 mm (K.). Schmelzp.: 36,5° (RUDOLPH).

c. p-Dijodbenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure (KEKULÉ); aus Natriumbenzoat und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER); aus p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KEKULÉ, *Z.* 1866, 688). — Blättchen. Schmelzp.: 129,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 357). Siedep.: 285° (cor.) (KEKULÉ).

Trijodbenzol a-$C_6H_3J_3$. *Bildung.* Aus Benzol, Jod und Jodsäure (KEKULÉ). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°. Sublimirbar.

Chlorjodbenzol C_6H_4ClJ. a. o-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus o-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2. — Siedep.: 229—230° (BEILSTEIN, KURBATOW); über 233° (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,928 bei 24,5° (B., K.).

b. p-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2, oder ebenso aus p-Jodanilin durch Einführung von Cl an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 455). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 56° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 33); Siedep.: 227,6° bei 751,3 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

Bromjodbenzol C_6H_4BrJ. a. o-Bromjodbenzol. Flüssig. Siedep.: 257,4° bei 754,4 mm (KÖRNER).

b. m-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin oder aus m-Jodanilin (KÖRNER). — Siedep.: 252° bei 754,4 mm. Liefert beim Nitriren zwei Bromjodnitrobenzole.

c. p-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Brom- oder p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod, resp. Brom (GRIESS, *J.* 1866, 452 und 456). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 251,5° bei 754,4 mm (KÖRNER). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) bildet wesentlich p-Bromnitrobenzol, während o- und m-Bromjodbenzol dadurch in Bromjodnitrobenzol übergehen.

2. Jodderivate des Toluols C_7H_8.

Jodtoluol $C_7H_7J = C_6H_4J.CH_3$. a. o-Jodtoluol. *Bildung.* Aus o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Flüssig. Siedep.: 204° (211° i. D. KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Spec. Gew. = 1,697 bei 20°. Wird von verd. Salpetersäure zu o-Jodbenzoësäure oxydirt; giebt mit Chlorameisenester und Natrium o-Toluylsäure (KEKULÉ).

b. m-Jodtoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Flüssig. Siedep.: 204°. Spec. Gew. = 1,698 bei 20°. Giebt mit dem Chromsäuregemisch keine Säure.

c. p-Jodtoluol. *Bildung.* Aus p-Toluidin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2 (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 211,5°. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

d. Benzyljodid $C_6H_5.CH_2J$. *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Jodphosphor (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 38). Wird leichter rein erhalten, wenn Chlorbenzyl 3 Wochen lang mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) in Berührung bleibt (LIEBEN, *J.* 1869, 425). — *Darstellung.* Aus Benzylchlorid und KJ (V. MEYER, *B.* 10, 311). — Krystallinisch. Schmelzp.: 241°. Zersetzt sich völlig beim Sieden. Spec. Gew. = 1,7335 bei 25°. Wenig löslich in CS_2 bei 0°. Wirkt äufserst heftig zu Thränen reizend. — Salpetrigsaures Silber erzeugt Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keinen Salpetrigester (RENESSE, *B.* 9, 1454; vrgl. BRUNNER, *B.* 9, 1744).

Chlorjodtoluol C_7H_6ClJ. a. α-Chlorjodtoluol α-$C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Chlornitrotoluol durch Ersatz der NO_2-Gruppe durch Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168, 210). — Flüssig. Siedep.: 242—243°. Spec. Gew. = 1,716 bei 17°. Erstarrt nicht bei —14°.

b. β-Chlorjodtoluol β-$C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlornitrotoluol wie die α-Verbindung (WROBLEVSKY). — Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 1,770 bei 19,5°. Erstarrt bei + 10°.

c. Chlor-o-Jodtoluol $C_6H_3ClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus gechlortem o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 82). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,702 bei 49°.

Bromjodtoluol $C_7H_6BrJ = C_6H_3BrJ.CH_3$. a. m-Brom-o-Jodtoluol (CH_3 : Br : J = 1 : 2 : 3 : (5) (?). *Bildung.* Aus m-Brom-o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 164). — Siedep.: 260°; spec. Gew. = 2,139 bei 18°.

b. m-Brom-p-Jodtoluol (CH_3 : Br : J = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168, 159). — Siedep.: 265°. Spec. Gew. = 2,044 bei 20°. Giebt ein bei 118° schmelzendes Mononitroderivat.

c. p-Jodbenzylbromid p-$C_6H_4J.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren vom p-Jodtoluol bei 115—150° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 55). — *Darstellung.* (MABERY, JACKSON, *Am.* 1, 103; 2, 205). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78,75°. Sublimirt in Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem, in CS_2, Aether u. s. w.

Dibromjodtoluol $C_7H_5Br_2J = C_6H_2BrJ.CH_3$ (CH_3 : Br : J : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 168, 190); aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5) durch Austausch von NH_2 gegen Jod und dann von NO_2 gegen Brom (WROBLEVSKY, *A.* 192, 209). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86°; Siedep.: 270°. Giebt ein bei 69° schmelzendes Mononitroderivat.

Dibromdijodtoluol $C_7H_4Br_2J_2 = C_6HBr_2J_2.CH_3$ (CH_3 : Br_2 : J_2 = 1 : 3, 5 : 2, 4). *Bildung.* Aus nitrirtem Dibromjodtoluol durch Austausch von NO_2 gegen Jod (WROBLEVSKY, *A.* 192, 212). — Prismen. Schmelzp.: 68°. In Alkohol schwer löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt ein bei 129° schmelzendes Mononitroderivat.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivat des p-Xylols. Tolylenjodid** $C_8H_8J_2 = p$-$C_6H_4(CH_2J)_2$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Tolylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GRIMAUX, *Z.* 1870, 395). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 170° unter beginnender Zersetzung. Schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$.

2. **Derivat des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$.

Styroljodid $C_8H_8J_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Beim Schütteln von Styrol mit einer conc. Lösung von Jod in Jodkalium (BERTHELOT, *Bl.* 6, 295; 7, 277). — Krystalle. Leicht löslich in Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich rasch in Jod und Metastyrol.

Die **Cyanderivate** $C_nH_{2n-7}CN$, $C_nH_{2n-8}(CN)_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind als Säurenitrile bei den entsprechenden Säuren beschrieben.

VI. Nitrosoderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Nitrosobenzol $C_6H_5(NO)$ (?). *Bildung.* Wurde bis jetzt nur in Lösung erhalten. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Quecksilberphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ in Benzol mit einer Benzollösung von NOBr, NOCl oder am besten $2NOCl.SnCl_4$ (BAEYER, *B.* 7, 1638). $Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = C_6H_5(NO) + Hg.C_6H_5Br$. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zinndiphenylchlorid, wobei aber hauptsächlich Zinntriphenylchlorid entsteht. $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = SnOCl_2 + 2C_6H_5(NO)$ (ARONHEIM, *B.* 12, 510). Destillirt man die

abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht eine grüne Flüssigkeit über, von scharfem Geruche, die mit Zinn und Salzsäure Anilin bildet und beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin viel Azobenzol $(C_6H_5N)_2$ erzeugt.

VII. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lösen sich in conc. Salpetersäure unter Bildung von Nitroderivaten. Auf Zusatz von Wasser werden diese ausgefällt. Je concentrirter die Salpetersäure ist, um so leichter und reichlicher erfolgt die Auflösung des Kohlenwasserstoffes. Man wendet daher meist eine Säure vom spec. Gew. = 1,50—1,52 an. In der Kälte entstehen vorzugsweise Mononitroderivate, beim Kochen Dinitroderivate. Zur Darstellung von Trinitroderivaten wendet man ein Gemisch von 1 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 2 Thln. Vitriolöl an. Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten ist, um so leichter und weiter geht die Nitrirung. So gelingt es, beim Operiren unter gewöhnlichem Druck im Benzol nur zwei H-Atome zu vertreten, im Toluol lassen sich — aber schwer — drei H-Atome vertreten, vom Xylol C_8H_{10}, Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ u. s. w. werden leicht Trinitroderivate erhalten. Aus diesem Grunde wendet man zur Darstellung von Nitrotoluol oder Nitroxylol eine etwas schwächere Salpetersäure an, als für Nitrobenzol.

Die Mononitroderivate sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden größtentheils unzersetzt. Dinitroderivate sind nicht flüchtig. Diejenigen Dinitroderivate, deren Nitrogruppen benachbart gelagert sind, wechseln beim Kochen mit Natron leicht eine Nitrogruppe gegen OH aus (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828) $o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = o\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH) + NaNO_2$. Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verhalten sich gegen Salpetersäure fast wie die freien Kohlenwasserstoffe. Die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe ergiebt sich aus dem S. 801 Gesagten. Nitroderivate zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate und diese einen höheren als die correspondirenden Chlorderivate (PETERSEN, *B.* 7, 59).

1. Nitroderivate des Benzols C_6H_6.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$. *Darstellung.* Bei der Darstellung im Großen lässt man in Benzol ein Gemenge von roher Salpetersäure und Vitriolöl einfließen. Man wäscht mit Wasser und Alkali und rektificirt. — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei + 3° zu Nadeln (MITSCHERLICH). Siedep.: 205° bei 730 mm (STÄDELER, *J.* 1865, 409); 209,4° bei 745,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 188). Spec. Gew. = 1,2002 bei 0°, = 1,1866 bei 14,4° (KOPP, *A.* 98, 369). Wird von Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. In Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid entsteht m-Chlornitrobenzol, neben sehr wenig p-$C_6H_4Cl(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Brom auf 250° entsteht wesentlich Tetrabrombenzol (KEKULÉ, *A.* 137, 169). — Conc. Salzsäure führt bei 245° das Nitrobenzol in Dichloranilin über; Bromwasserstoffsäure erzeugt bei 185—190° Di- und Tribromanilin. Jodwasserstoffsäure reducirt schon bei 104° zu Anilin (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204).

Nitrobenzol ist giftig (BACCHETTI, *J.* 1856, 607), seine Homologen aber nicht, weil Letztere (z. B. p-Nitrotoluol) im Organismus zu Säuren oxydirt werden, was beim Nitrobenzol nicht möglich ist (JAFFÉ, *B.* 7, 1673). Seines an Bittermandelöl erinnernden Geruches wegen wird Nitrobenzol in der Parfümerie verwendet („Mirbanessenz").

Verbindung $C_6H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von (1 Thle.) CrO_2Cl_2 mit (3—4 Thln.) Nitrobenzol (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 272). — Braune Masse, giebt mit Wasser Nitrochinon.

Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$. Die m-Struktur des gewöhnlichen Dinitrobenzols ergiebt sich aus seinen verschiedenen Bildungsweisen und ganz bestimmt aus seinem Uebergange in m-Phenylendiamin, über dessen Constitution kein Zweifel sein kann (WURSTER, *B.* 7, 148, 213). m-Dinitrobenzol entsteht, außer durch Nitriren von Benzol, aus m-Dinitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (RUDNEW, *Z.* 1871, 203), aus α und β-m-Dinitrophenol durch Elimination der HO-Gruppe (SALKOWSKY, *A.* 174, 270).

a. o-Dinitrobenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Meta- und wenig Paranitrobenzol, beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1372; KÖRNER). — *Darstellung.* Benzol wird in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, einfließen gelassen und dann kurze Zeit gekocht. Man fällt mit Wasser, presst ab und krystallisirt aus Alkohol um. Die Krystalle sind reines m-$C_6H_4(NO_2)_2$, die Mutterlauge scheidet bei einigem Stehen Krystalle von p-Dinitrobenzol ab, die man durch Um-

krystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt. Die Mutterlauge von p-Dinitrobenzol wird destillirt, wobei noch etwas m-Dinitrobenzol ausfällt. Die späteren Krystallisationen reinigt man durch Umkrystallisiren aus 25procentiger Essigsäure (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870; KÖRNER).

Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure) oder monokline Tafeln (aus Alkohol, $CHCl_3$) (BODEWIG). Schmelzp.: 117,9°. 100 Thle. Alkohol (99,4%) lösen 3,8 Thle. bei 24,8° und 33 Thle. bei Siedehitze (KÖRNER, *J.* 1875, 331). Wenig löslich in heifsem Wasser (Unterschied von p-$C_6H_4(NO_2)_2$). Bei der Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Beim Kochen mit Natronlauge wird o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ gebildet (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828); mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Nitranilin (LAUCENHEIMER, *B.* 11, 1155).

b. m-Dinitrobenzol (Gewöhnliches). *Darstellung.* Man löst 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), unterstützt gegen Ende der Reaktion die völlige Lösung durch Erwärmen und giefst, nach dem Erkalten, 3,3 Vol. Vitriolöl hinzu. Man kocht auf, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Zur Reinigung wird der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 43).

Dünne, rhombische Tafeln (BODEWIG, *J.* 1876, 375). Schmelzp.: 87; 89,9° (KÖRNER, *J.* 1875, 331). 100 Thle. Alkohol (von 99,3%) lösen 5,9 Thle. bei 24,6° (KÖRNER). Beim Ersatz der Nitrogruppen durch Brom entsteht m-Dibrombenzol (WURSTER, GRUBENMANN, *B.* 7, 416). Beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen m-Nitranilin und Nithialin $C_{12}H_{16}N_4S_4O$ (s. m-Phenylendiamin). — Giebt mit rothem Blutlaugensalz und Natron etwas (a)- und sehr wenig (v)-m-Dinitrophenol (HEPP, *B.* 13, 2347).

c. p-Dinitrobenzol. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870). — *Darstellung.* S. o-Dinitrobenzol. — Monokline Nadeln (BODEWIG). Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt sehr leicht. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, schwerer als m-Dinitrobenzol. Geht bei der Reduktion in p-Phenylendiamin über.

s-Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ ($NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Je 2 g m$C_6H_4(NO_2)_2$ werden mit 20 g eines Gemisches von 2 Vol. krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 1 Vol. höchst conc. Salpetersäure 1 Tag bei 80° und 2—3 Tage bei 130—140° erhitzt (HEPP, *B.* 9, 403). — Blättchen (aus Alkohol); rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 121—122°. Sublimirt leicht. Wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether. Etwas löslich in siedendem Wasser. — Verbindet sich direkt mit Kohlenwasserstoffen und Anilin. Die Verbindung mit Anilin ist in kaltem Alkohol unlöslich (Trennung des Tri- vom Dinitrobenzol). Liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Soda Pikrinsäure (HEPP, *B.* 13, 2346).

Verbindung mit Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3$. Prismen. Verliert schon an der Luft alles Benzol (HEPP, *Bl.* 30, 4).

Chlornitrobenzol $C_6H_4Cl.NO_2$.

a. o-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-$C_6H_4Cl(NO_2)$, beim Nitriren von Chlorbenzol (SOKOLOW, *Z.* 1866, 621); aus m-Chlor-p-Nitroanilin (Schmelzp.: 156—157°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 107). o-Nitrophenol und PCl_5 liefern kleine Mengen o-$C_6H_4Cl(NO_2)$. — *Darstellung.* Die von der Darstellung des p-Chlornitrobenzols herrührenden alkoholischen Mutterlaugen werden concentrirt und im Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Es gelingt so aber nicht ein völlig reines Präparat herzustellen, da der Schmelzpunkt sich nur bis auf + 15° erhöhen lässt (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343).

Nadeln. Schmelzp.: 32,5°, Siedep.: 243° (BEILSTEIN, KURBATOW); spec. Gew. = 1,368 bei 22° (flüssig) (JUNGFLEISCH). Giebt beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130° o-Nitrophenol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231).

b. m-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol durch Auswechseln einer Nitrogruppe gegen Chlor (GRIESS, *J.* 1863, 424; 1866, 457); beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von Jod (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1765). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Nitrobenzol mit 40 g $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch, bis der Kolben um 68 g zugenommen hat. Dann kühlt man ab, bringt durch Einwerfen eines Krystalls von m-Chlornitrobenzol die Masse zum Erstarren, saugt die flüssigen Theile ab und krystallisirt das Feste einige Male aus Alkohol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 102).

Rhombische Krystalle (BODEWIG, *B.* 8, 1621). Schmelzp.: 44,4°; Siedep.: 235,6° (cor.) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1622). Spec. Gew. = 1,534 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leicht löslich in Aether, C_6H_6, heifsem Alkohol u. s. w., weniger in kaltem Alkohol. — Durch Eintauchen von geschmolzenem m-$C_6H_4ClNO_2$ in ein Kältegemisch wird der Schmelzpunkt auf 23,7° herabgedrückt (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 766). Beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 250—270° geht m-Chlornitrobenzol in das Nitril der o-Chlorbenzoësäure über. $C_6H_4Cl(NO_2) + KCN = C_6H_4Cl.CN + KNO_2$ (RICHTER, *B.* 4, 463). Ebenso

entsteht aus p-$C_6H_4ClNO_2$ m-Chlorbenzoësäure. RICHTER (*B.* 8, 1418) erklärt diese Anomalien dadurch, dass zunächst neben der Nitrogruppe sich Blausäure anlagert:

Cl, NO_2 + CNH = Cl, CN, NO_2H = Cl, CN + HNO_2

Cl, NO_2 + CNH = Cl, CN, NO_2H = Cl, CN + HNO_2

Durch die Gegenwart des Kalis (vom KCy) wird sofort salpetrige Säure gebunden. Im o-Chlornitrobenzol ist aber eine der NO_2-Gruppe benachbarte Stelle bereits besetzt. Daher wird dieser Körper vom Cyankalium nicht angegriffen (RICHTER).

c. p-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht neben o-Chlornitrobenzol beim Lösen von Chlorbenzol in rauchender Salpetersäure (RICHE, *A.* 121, 357); aus p-Nitranilin durch Substitution der NH_2-Gruppe durch Chlor (GRIESS, *J.* 1866, 457); aus p-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230); aus (a-)m-Chlor-o-Nitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 105). — *Darstellung.* Man löst Chlorbenzol in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist um. Das o-Chlornitrobenzol scheidet sich flüssig ab. — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 242° bei 761 mm (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343), Spec. Gew. = 1,380 bei 22°. Geht beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130° sehr langsam in p-Nitrophenol über (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Chlordinitrobenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$. 1. Unsymmetrisches a-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:3:4). *Bildung.* Durch Nitriren von m-Chlornitrobenzol. Existirt in 4 Modifikationen (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 760). — *Darstellung.* Je 40 g m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ werden mit 200 g rauchender Salpetersäure und 200 g Vitriolöl erwärmt und nach beendeter Reaktion 25 Min. lang gekocht. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Es scheidet sich die α-Modifikation aus. — α-Chlor-o-Dinitrobenzol krystallisirt aus Aether in großen monoklinen Säulen. Mit der Zeit, schneller durch Reiben oder Drücken, sofort beim Erhitzen auf 36,3° geht es in die γ-Modifikation über.

β-Chlor-o-Dinitrobenzol. β-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ entsteht beim Schmelzen von α-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ bei 39—40° und Erkalten. Es schmilzt bei 37,1° und bildet ebenfalls monokline Prismen. Es geht nach 4 Wochen völlig in die γ-Form über; rascher erfolgt dies beim Erhitzen auf 37,1°.

γ-Chlor-o-Dinitrobenzol. Wird das in Salpetersäure gelöste m-Chlornitrobenzol durch Wasser gefällt, so scheiden sich aus der wässrigen Lösung lange Nadeln der γ-Modifikation aus. Dieselbe entsteht auch aus der α- und β-Modifikation. Sie krystallisirt aus Aether in kleinen flachen (rhombischen?) Nadeln. Schmelzp.: 38,8°.

Die vierte Modifikation des Chlor-o-Dinitrobenzols ist flüssig. Sie geht durch Stehen auch in die γ-Form über.

Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge entsteht (a-)m-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 38—39°), alkoholisches Ammoniak erzeugt Chlornitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:6).

2. Unsymmetrisches (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Behandeln von p- oder o-Chlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 345); aus m-Dinitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232; CLEMM, *Z.* 1870, 274). — Große rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 425). Schmelzp.: 50°; siedet bei 315° unter schwacher Zersetzung. Spec. Gew. = 1,697 bei 22°. Geht beim Kochen mit Soda in *m*-Dinitrophenol und mit Ammoniak in *m*-Dinitroanilin über (E., L.)

3. Benachbartes (v-)Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:6)(?). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Salpetersäure, neben a $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (JUNGFLEISCH). Man fällt mit Wasser, wäscht mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist und

krystallisirt aus kaltem Aether um. — Rhombische Prismen (BODEWIG). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 315°. Spec. Gew. = 1,6867 bei 16,5°. Kaum löslich in kaltem Weingeist. In Aether, C_6H_6 oder CS_2 leichter löslich als a-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Durch Berührung mit einem Krystall von a-Chlor-m-Dinitrobenzol geht v-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ in a-Chlor-m-Dinitrobenzol über.

Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ ($Cl:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ und PCl_5 (PISANI, *A.* 92, 326). — *Darstellung.* 100 g trockne Pikrinsäure werden mit 200 g PCl_5 gelinde erwärmt und zuletzt einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man destillirt das meiste $POCl_3$ ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und dann mit Aether, und krystallisirt aus Alkohol oder Ligroïn um (CLEMM, *J. pr.* [2] 1, 145). — Bernsteingelbe, monokline Tafeln (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 394); fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Soda geht es in Pikrinsäure über, von Ammoniak wird es in Trinitroanilin übergeführt; mit Aetzkali und Alkoholen entstehen Pikrinsäureäther. Verbindet sich zu gleichen Molekülen mit Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 380).

Verbindung mit Benzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3 + C_6H_6$. Große, blassgelbe Säulen, die an der Luft äußerst rasch verwittern (MERTENS, *B.* 11, 844).

Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

a. o-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4$ (oder 6). *Bildung.* Durch Lösen von o-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und Fällen mit Wasser wird ein halbflüssiges Gemenge erhalten, das man absaugt. Der feste Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das abgesogene Oel hat ebenfalls die Zusammensetzung des Dichlornitrobenzols und repräsentirt vielleicht die isomere Form (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176. 41). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° in Chlornitroanilin (Schmelzp.: 104—105°) über.

b. (a-)m-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dichlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — *Darstellung.* Man wendet ein Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 1 Thl. Wasser an (KÖRNER, *J.* 1875, 323). — Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 33°. Wird von Zinnchlorür in m-Dichloranilin übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° entsteht m-Chlor-o-Nitroanilin ($Cl:NH_2:NO_2 = 1:3:4$) (Schmelzp.: 124—125°). Sodalösung ist bei 290° ohne Wirkung, mit alkoholischem Natron entsteht aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlornitrophenoläther $C_6H_3Cl(NO_2).OC_2H_5$.

c. Symmetrisches m-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus nitrirtem m-Dichloranilin ($NH_2:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$) (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 7, 1604) oder aus zweifach gechlortem p-Nitroanilin ($NH_2:NO_2:Cl:Cl = 1:4:2:6$) (WITT, *B.* 8, 143) durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Alkoholisches Ammoniak ist ohne Wirkung. Zinnchlorür reducirt zu o-Dichloranilin.

d. p-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:4:3$). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (JUNGFLEISCH). Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von m-Nitrobenzol, in Gegenwart von $SbCl_5$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 103). — Trikline Krystalle (aus CS_2) (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 54,5°. Siedep.: 266°. Spec. Gew. = 1,669 bei 22° (J.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, reichlich in heißem oder in CS_2,C_6H_6. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in p-Chlor-o-Nitroanilin (Schmelzp.: 115°) und von alkoholischem Kali in p-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 86°) übergeführt.

Dichlordinitrobenzol $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. a. p-Dichlordinitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2:NO_2 = 1:4:2:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei (α- und β-)Dichlordinitrobenzole, welche man durch Alkohol trennt. α-$C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ ist darin weniger löslich (JUNGFLEISCH). — Kleine, monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 104° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Siedet unter schwacher Zersetzung bei 312°. Spec. Gew. = 1,7103 bei 16° (J.). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, leichter in heißem. — Geht beim Kochen mit Soda in Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°) über (E., L.).

b. β-p-Dichlordinitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2:NO_2 = 1:4:2:3$ oder 5). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Modification, beim Nitriren von p-Dichlorbenzol (JUNGFLEISCH). — Monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 101° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Siedep.: 318°; spec. Gew. = 1,6945 bei 16° (J.). Beim Kochen mit Soda entsteht Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Dichlornitranilin (Schmelzp.: 66,4°) gebildet (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

c. m-Dichlordinitrobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlorbenzol mit

Salpeterschwefelsäure (Körner, *J.* 1875, 223). — Grofse, schwach grünlichgelbe Prismen. Schmelzp.: 103°. Giebt mit Kalilösung ein Chlordinitrophenol.

Trichlornitrobenzol $C_6H_2Cl_3(NO_2)$. 1. **Aus a-Trichlorbenzol.** *α.* Symmetrisches Trichlornitrobenzol ($Cl_3:NO_2$ = 1:2:4:5). *Bildung.* Beim Kochen von a-Trichlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (Lesimple, *A.* 137, 123; vgl. Vohl, *Z.* 1867, 122). — Schiefrhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 288°: spec. Gew. = 1,790 bei 22° (Jungfleisch). Wenig löslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Trichloranilin reducirt. — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, Dichlornitroanilin.

β. Benachbartes Trichlornitrobenzol (Cl:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:3). *Bildung.* Aus Dichlornitroanilin ($NH_2:NO_2$:Cl:Cl = 1:2:3:6) (Schmelzp.: 67—68°), durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 232). — Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Ersatz der NO_2-Gruppe durch Chlor wird benachbartes Tetrachlorbenzol erzeugt.

2. **Aus s-Trichlorbenzol** (Cl : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Lösen von s-Trichlorbenzol in Salpetersäure. (Spec. Gew. = 1,52). (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in Ligroïn und CS_2. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 230° Chlornitrophenylendiamin.

3. **Aus v-Trichlorbenzol** (Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Lösen von v-Trichlorbenzol in Salpetersäure. (Spec. Gew. = 1,52) (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 235). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Alkohol. Geht bei der Reduktion in v-Trichloranilin über (Schmelzp.: 67,5°). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° Dichlornitroanilin (Cl : Cl : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4) (Schmelzp.: 162—163°).

Trichlordinitrobenzol $C_6HCl_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von a-Trichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (Jungfleisch). — Hellgelbe, nadelförmige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°; Siedep.: 335°; spec. Gew. = 1,850 bei 25°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

Tetrachlornitrobenzol $C_6HCl_4(NO_2)$. 1. Aus **symmetrischem Tetrachlorbenzol** (Cl_4:NO_2 = 1:2:4:5:6). *Bildung.* Beim Kochen von s-$C_6H_2Cl_4$ mit rauchender Salpetersäure (Jungfleisch), neben etwas Chloranil (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 236). — Trikline Krystalle (aus CS_2) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; siedet unter starker Zersetzung bei 304°. Spec. Gew. = 1,744 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Tetrachloranilin reducirt.

2. **Aus a-Tetrachlorbenzol** (Cl_4 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5 : 2). *Bildung.* Aus a-$C_6H_2Cl_4$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 21—22°. Leicht löslich in CS_2, C_6H_6 und in heifsem Weingeist.

3. **Aus v-Tetrachlorbenzol** (Cl_4 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Lösen von v-$C_6H_2Cl_4$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 239). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 64,5°. In Alkohol schwer löslich.

Pentachlornitrobenzol $C_6Cl_5(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (Jungfleisch). — Feine Nadeln (aus Weingeist), monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 146°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 328°. Spec. Gew. = 1,718 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist.

Bromnitrobenzol $C_6H_4Br(NO_2)$. a. o-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben p-$C_6H_4Br(NO_2)$, beim Nitriren von Brombenzol (Hübner, Alsberg, *A.* 156, 316). — *Darstellung.* Man löst Brombenzol in auf 90—95° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,59) (Walker, Zincke, *B.* 5, 114), fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um, worin o-$C_6H_4Br(NO_2)$ viel löslicher ist als die p-Verbindung.

Lange, schwach gelbliche, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 261° (i. D.). (Fittig, Mager, *B.* 7, 1179). Schmelzp.: 43,1° (Körner). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge, im Rohr, in o-Nitrophenol über (Richter). Wird von Zinnchlorür zu o-Bromanilin reducirt (Hübner, Alsberg). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° o-Nitranilin (W., Z.) Löst sich augenblicklich in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure (Unterschied und Trennung des o-$C_6H_4BrNO_2$ vom p-Derivat, das in rauchender Schwefelsäure unlöslich ist (Körner, *J.* 1875, 321).

b. m-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (Griess, *J.* 1863, 423); aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Elimination von NH_2 (Wurster, *B.* 6, 1543). Die letztere Reaktion eignet sich zur Darstellung von m-$C_6H_4Br(NO_2)$ (Wurster, Grubenmann, *B.* 7, 416). — Hellgelbe Krystallblätter (Rhombische Krystalle, Bodewig, *J.* 1877, 423). Schmelzp.: 56,4° (Körner). Siedep.: 256,5° (i. D.) (Fittig, Mager, *B.* 8, 364). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Wird von Kalilauge und alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen (Rinne, Zincke, *B.* 7, 870).

c. p-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben o-$C_6H_4BrNO_2$, beim Lösen von Brombenzol in rauchender Salpetersäure (COUPER, *A.* 104, 226); aus p-Nitranilin durch Ersatz von NH_2 durch Br (GRIESS, *J.* 1863, 423); aus Bromnitranilin (Schmelzp.: 151°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WURSTER, *B.* 6, 1544). — Nadeln. Schmelzp.: 125,5 (KEKULÉ, *A.* 137, 167); 126—127°, Siedep.: 255—256° (i. D.) (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1175). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak auf 180° p-Nitranilin (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr entsteht p-Nitrophenol und beim Erhitzen mit KCy und Alkohol auf 180—200° m-Brombenzoësäurenitril (RICHTER, *B.* 4, 460). — Wird p-Bromnitrobenzol mit Brom auf 200—250° erhitzt, so entstehen p-Dibrombenzol, a-Tribrombenzol und s-Tetrabrombenzol (ADOR, RILLIET, *J.* 1876, 370).

Bromdinitrobenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$. a. Brom-o-Dinitrobenzol ($NO_2:NO_2:Br=1:2:4$). Beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzol mit einem großen Ueberschuss an Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 332). Beim Umkrystallisiren des durch Wasser gefällten Produktes aus Alkohol scheidet sich zunächst in beschränkter Menge ein anderes Bromdinitrobenzol ab, das in kleinen Blättchen krystallisirt. Die Mutterlauge davon scheidet bei niederer Temperatur große Tafeln von o-Bromdinitrobenzol aus. — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol), große monokline (BODEWIG, *J.* 1877, 424) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 59,4°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180° in Bromnitranilin ($NO_2:NH_2:Br=1:2:4$) (Schmelzp.: 151,4°) übergeführt. — Beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,135) entsteht das Bromnitrophenol ($NO_2:OH:Br=1:2:4$), neben wenig des isomeren ($OH:NO_2:Br=1:2:4$) (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159).

b. Bromdinitrobenzol aus o-Dibrombenzol. *Bildung.* Das bei 158° schmelzende o-Dibromdinitrobenzol wird mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Bromdinitranilin umgewandelt und Letzteres mit Amylnitrit behandelt (AUSTEN, *B.* 8, 1183). — Schmelzp.: 87°. Wird von Ammoniak nicht angegriffen.

c. Brom-m-Dinitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2=1:2:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von Brombenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KEKULÉ, *A.* 137, 167). Beim Nitriren in der Wärme entsteht daneben in geringer Menge ein zweites Bromdinitrobenzol (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 117). — Große gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72° (K.). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 113—114°) und mit alkoholischem Ammoniak in m-Dinitranilin über (CLEMM, *J.* 1870, 523). Wird von Zinn und Salzsäure zu m-Phenylendiamin reducirt (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 791). — Verhalten: AUSTEN, *J.* 1876, 383). — Verbindung mit Benzol. $2C_6H_3(NO_2)_2Br.C_6H_6$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 65°. Verliert an der Luft bald alles Benzol (SPIEGELBERG, *A.* 197, 259).

Dibromnitrobenzol $C_6H_3Br_2(NO_2)$. a. o-Dibromnitrobenzol ($Br:Br:NO_2=1:2:4$). *Bildung.* Beim Lösen von o-$C_6H_4Br_2$ in rauchender Salpetersäure (RIESE, *A.* 164, 179). — Hellgelbe, monokline Tafeln (GROTH, *B.* 7, 1563) oder Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 296° (cor.).

b. (a-)m-Dibromnitrobenzol ($Br:Br:NO_2=1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 176). — Trikline Krystalle (GROTH), Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61,6° (KÖRNER). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 250° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 208—209°) (RICHTER, *B.* 8, 1423). — Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

c. (s-)m-Dibromnitrobenzol ($Br:Br:NO_2=1:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitroanilin oder Dibrom-o-Nitranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 307). — Sehr lange, dünne Blätter. Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 104,5°. Wird durch Reduktion in symmetrisches Dibromanilin übergeführt.

d. (v-)m-Dibromnitrobenzol ($Br:Br:NO_2=1:3:2$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von m-Dibrombenzol (neben der isomeren Verbindung) (Schmelzp.: 61,6°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (in der Wärme) (KÖRNER, *J.* 1875, 306). — Krystalle. Schmelzp.: 82,6°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in Nitrophenylendiamin über.

e. p-Dibromnitrobenzol ($Br:Br:NO_2=1:4:2$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). — Blättchen oder abgeplattete Nadeln, Schmelzp.: 84° (KEKULÉ, *A.* 137, 168); 85,4° (KÖRNER). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° wird Bromnitranilin ($NH_2:NO_2:Br=1:2:4$) gebildet (MEYER, WURSTER, *B.* 5, 632). Von Zinn und Salzsäure wird es in p-Dibromanilin (Schmelzp.: 51°) übergeführt. — Mit alkoholischem Cyankalium entsteht bei 120 bis 140° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 151—152°) (RICHTER, *B.* 8, 1422).

Dibromdinitrobenzol $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. 1. α-o-Dibromdinitrobenzol ($Br:Br:NO_2:NO_2=1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von o-Dibrombenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei o-Dibromdinitrobenzole, welche man durch Eisessig

trennt, worin die α-Verbindung schwerer löslich ist (AUSTEN, *B.* 8, 1182). — Zolllange Nadeln. Schmelzp: 158°. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Bromdinitranilin.

2. β-o-Dibromdinitrobenzol. *Bildung.* S. die α-Verbindung. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 120°.

3. m-Dibromdinitrobenzol. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure auf 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Grünlichgelbe, lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 117,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Bromdinitrophenol (Schmelzpunkt: 91,5°).

4. Das benachbarte m-Dibromnitrobenzol giebt mit Salpeterschwefelsäure ein besonderes Dibromdinitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 307).

5. α-p-Dibromnitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2:Br = 1:2:3:4$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol entstehen zwei isomere Dibromdinitrobenzole (AUSTEN, *B.* 9, 621). — *Darstellung.* Man löst je 250 g $p\text{-}C_6H_4Br_2$ in einem Gemisch von 800 g rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volumen Vitriolöl und kocht 3 Stunden lang. Die mit H_2O gefällte Masse löst man in 500 g Eisessig und filtrirt nach 20stündigem Stehen ab. In Lösung bleibt $β\text{-}C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. Das Ungelöste wird wiederholt aus CS_2 und dann aus Eisessig krystallisirt. — Kleine Nadeln. Leicht löslich in heißem absoluten Alkohol. Schmelzp.: 159°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° in p-Dibromnitranilin (Schmelzp.: 75°) über.

6. β-p-Dibromdinitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2:Br = 1:2:6:4$). *Bildung.* Siehe die α-Verbindung (AUSTEN, *B.* 9, 918). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Sehr löslich in Eisessig, Alkohol und CS_2. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° p-Bromdinitranilin (Schmelzp.: 160°) und mit Kaliumnitrit p-Bromdinitrophenol.

Tribromnitrobenzol. $C_6H_2Br_3(NO_2)$. 1. (s-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 und heißem Alkohol. Schmelzp.: 93,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° Brom-nitro-p-Phenylendiamin ($NH_2:Br:NH_2:NO_2 = 1.3:4:6$).

2. (v-)a-Tribrombenzol (KÖRNER) ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:2$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von α-Tribrombenzol und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge (KÖRNER *J.* 1875, 314). — Rhombische Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht bei 187°. In Alkohol weniger löslich als die isomere Verbindung Nr. 1.

3. (a-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus Tribrom-o-Nitranilin ($Br:Br:NH_2:NO = 1:3:4:5$) (Schmelzp.: 127,3°) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° wieder das ursprüngliche Dibrom-o-Nitranilin.

4. Nitro-s-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:3:5:2$). *Bildung.* Beim Kochen von s-Tribrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,534 (JACKSON, *B.* 8, 1172) (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). Nach RICHTER (*B.* 8, 1426) erhält man das Mononitroderivat wenn man $C_6H_3Br_3$ mit etwas Eisessig übergießt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) kocht. Es entsteht ferner aus Tribrom-m-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 312). — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$), Prismen oder Tafeln (aus Aetheralkohol oder Eisessig) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 387). Schmelzp.: 125,1°. Siedep.: 177° bei 11 mm (K.). In kochendem Alkohol schwer löslich, etwas löslich in Eisessig, leicht in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure zu gewöhnlichem Tribromanilin (Schmelzp.: 118°) reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es Bromnitro-m-Phenylendiamin ($NH_2:NO_2:NH_2:Br. = 1:2:3:5$). Alkoholisches Cyankalium giebt selbst bei 250° kein Säurenitril (R.).

5. Nitro-v-Tribrombenzol ($Br_3:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitranilin ($NH_2:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$) (Schmelzp.: 202,5°) durch Austausch von NH_2 gegen Br oder aus Tribrom-o-Nitranilin ($NH_2:NO_2:Br_3:1:2:4:5:6$) (Schmelzp.: 161,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 314). — Große Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt beim Reduciren ein Tribromanilin und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°).

Tribromdinitrobenzol $C_6HBr_3(NO_2)_2$. 1. a-Tribromdinitrobenzol ($Br_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4:3:5$) (?). *Bildung.* Aus a-Tribrombenzol und Salpeterschwefelsäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Gelbliche monokline Schuppen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 135,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht

in heifsem, in Aether, und CS_2. Wird von alkoholischem Ammoniak in Bromdinitrophenylendiamin übergeführt.

2. s-Tribromdinitrobenzol ($Br_3 : NO_2 : NO_2$ = 1:3:5:2:6). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KÖRNER, *J.* 1875, 317). — *Darstellung.* Man kocht Nitro-s-Tribrombenzol (1 Thl.) mit (20 Thln.) eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). — Nadeln (JACKSON, *B.* 8, 1173). Schmelzp.: 192° (K.).

Tetrabromnitrobenzol $C_6HBr_4(NO_2)$ ($Br_4 : NO_2$ = 1:3:4:5:2). *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure von spec. Gew. = 1,50 (MAYER, *A.* 137, 228; RICHTER, *B.* 8, 1427). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol), die beim Stehen in Blättchen übergehen und dann bei 96° schmelzen. Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 60°. Nach einer Stunde ist sie aber wieder in die constant bei 96° schmelzenden Modifikation übergegangen (RICHTER; vrgl. LANGFURTH, *A.* 191, 202). Wird von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen (RICHTER, *B.* 8, 1424).

a-Tetrabromdinitrobenzol $C_6Br_4(NO_2)_2$ = $Br(NO_2)BrBrBr(NO_2)$ (nach WROBLEVSKY's Bezeichnung). *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (RICHTER, *B.* 8, 1427). — Krystallpulver (aus Alkohol), monokline Prismen (aus Benzol) (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzpunkt: 227—228°.

Chlorbromnitrobenzol $C_6H_3ClBr(NO_2)$. 1. Nitro-m-Chlorbrombenzol (Br:Cl: NO_2 = 1:3:4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorbrombenzol entsteht wahrscheinlich ein Gemenge von Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 6 (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

2. Nitro-m-Chlorbrombenzol (Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus (a-)m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,5°. In Alkohol sehr löslich. Regenerirt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° das m-Chlornitranilin.

3. s-Chlorbromnitrobenzol (Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Chlorbromnitranilin ($NH_2 : NO_2$: Cl : Br = 1 : 2 : 4 : 6) (Schmelzp.: 106,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Lange, schmale Blätter. Schmelzp.: 82,5°.

4. p-Chlorbromnitrobenzol (Br : NO_2 : Cl : = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus p-Chlorbrombenzol und Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Krystalle. Schmelzp.: 68,6°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak p-Bromnitroanilin (?).

Jodnitrobenzol $C_6H_4J(NO_2)$. 1. o-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-Jodnitrobenzol, beim Lösen von Jodbenzol in Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 320). Es bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge. — Lange, flache, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,4°. Leicht löslich in schwach erwärmtem Alkohol. Giebt bei der Reduktion Anilin und nur wenig o-Jodanilin.

2. m-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Monokline Blättchen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 34° (G.); 36° (KÖRNER). Siedep.: gegen 280°. — SCHÜTZENBERGER und SENGENWALD (*J.* 1862, 251) erhielten beim Erhitzen von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Chlorjod ein flüssiges (also offenbar unreines), bei 290° siedendes Jodnitrobenzol.

3. p-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus Jodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KEKULÉ, *A.* 137, 168); aus p-Nitranilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171,5°.

Joddinitrobenzol $C_6H_3J(NO_2)_2$. 1. Jod-m-Dinitrobenzol (J : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Jodnitrobenzol und Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 88,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in m-Dinitrophenol über. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak entsteht m-Dinitranilin. Die entsprechende Chlorverbindung $C_6H_3Cl(1)(NO_2)(2)(NO_2)(4)$ wird von kaltem alkoholischen Ammoniak schon in 24 Stunden völlig zerlegt, die correspondirende Bromverbindung erst in 8 Tagen, das Jod-m-Dinitrobenzol bleibt aber auch bei monatelanger Einwirkung theilweise unverändert.

2. v-Jod-m-Dinitrobenzol (J : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (6—7%), neben m-Dinitrobenzol, beim Behandeln von o-Jodnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Tief orangegelbe rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,7°. In Alkohol sehr viel leichter löslich als die isomere Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dinitranilin (Schmelzp.: 137,8°).

m-Dijodnitrobenzol $C_6H_3J_2(NO_2)$ (J : J : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Dijodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (KÖRNER, *J.* 1875, 325). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 168,4°. Wenig löslich in Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt

beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Jodnitroanilin ($J:NH_2:NO_2 = 1:3:4$). — p-Dijodbenzol giebt beim Nitriren nur p-$C_6H_4J(NO_2)$.

Chlorjodnitrobenzol $C_6H_3ClJ(NO_2)$. 1. m-Chlorjod-Nitrobenzol ($Cl:J:NO_2 = 1:3:6$)(?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorjodbenzol (Körner, *J.* 1875, 328). —

2. m-Jod-p-Chlornitrobenzol ($Cl:J:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (Körner, *J.* 1875, 328). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 63,4°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

3. p-Chlorjodnitrobenzol ($Cl:NO_2:J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 116,4°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (Körner). — Nadeln. Schmelzp.: 63,3°. — Durch Nitriren von in viel Eisessig gelöstem p-Chlorjodbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ensteht wahrscheinlich eine isomere Verbindung.

Bromjodnitrobenzol $C_6H_3BrJ(NO_2)$ (Körner, *J.* 1875, 329). 1. o-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Bromjodbenzol oder aus o-Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°) durch Auswechselung von NH_2 gegen Jod. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° o-Bromnitroanilin.

2. (a)-m-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus (a-)m-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 151,4°). Durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 83,5°. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° wieder das Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°).

3. m-Bromjodnitrobenzol ($Br.:J:NO_2 = 1:3:6$)(?). *Bildung.* Entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Lösen von m-Bromjodbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Citronengelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 126,8°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak m-Jodnitroanilin.

4. m-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:3:2$)(?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-C_6H_4JBr, neben der isomeren Verbindung (No. 3). Beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. — Nadeln.

5. p-Bromjodnitrobenzol ($Br:NO_2:J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Schmelzp.: 90,4°.

2. Nitroderivate des Toluols C_7H_8.

Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 155, 1).

1. o-Nitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von Toluol. Rein erhält man o-Nitrotoluol aus gewöhnlichem m-Dinitrotoluol, indem man dieses durch partielle Reduktion in o-Nitro-p-Toluidin ($CH_3:NO_2:NH_2 = 1:2:4$) überführt und Letzteres mit Salpetrigäther behandelt (B., K.). Es entsteht ferner aus nitrirtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 158, 348). — Flüssig, erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 223° (Kekulé, *Z.* 1867, 225); spec. Gew. = 1,163 bei 23,5°. Wird vom Chromsäuregemisch nicht in eine Säure übergeführt. — Brom in auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol getröpfelt, erzeugt Dibrom-o-Amidobenzoësäure.

2. m-Nitrotoluol. *Bildung.* Aus nitrirtem p- oder o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (B., K. *A.* 158, 346). Entsteht in geringer Menge (1—2%) beim Nitriren von Toluol (Monnet, Reverdin, Nölting, *B.* 12, 443). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +16°. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,168 bei 22°. Wird vom Chromsäuregemisch leicht zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *Bildung.* Beim Erwärmen von rohem Nitrotoluol mit $CrO_2.Cl_2$ (Étard, *A. ch.* (5) 22, 275). — Giebt mit Wasser Nitrotoluchinon.

3. p-Nitrotoluol. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrotoluol, beim Lösen von Toluol in Salpetersäure (Rosenstiehl, *Z.* 1869, 190). — *Darstellung.* Man giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) in kalt gehaltenes Toluol, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, fällt mit Wasser und schüttelt das gefällte Oel mit Ammoniak. Hierauf wird fraktionirt und das von 230° an Uebergehende getrennt aufgefangen. Es erstarrt im Kältegemisch und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die flüssigen Antheile geben bei wiederholtem Fraktioniren bei 222—223° siedendes o-Nitrotoluol (B., K.).

Grofse dicke rhombische (Bodewig, *J.* 1879, 395) Krystalle (beim langsamen Verdunsten aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 54°. Siedep.: 238° (Jaworsky, *Z.* 1865, 223). Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dinitrotoluol $C_7H_6(NO_2)_2$. 1. (Gewöhnliches oder) m-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* p- und o-Nitrotoluol gehen durch Salpeterschwefelsäure in dasselbe m-Dinitrotoluol über. — *Darstellung.* Man giefst Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders abzukühlen, bis sich ölige Tropfen abzuscheiden beginnen. Dann läst man erkalten und giefst allmählich das gleiche Volumen Vitriolöl hinzu. Das Gemisch wird

$^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, dann in Schnee gegossen und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 13).

Lange monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 70,5° (DEVILLE, *Berz. Jahresb.* 22, 361). Schwer löslich in kaltem Alkohol und noch weniger in kaltem CS_2 (100 Thle. CS_2 lösen bei 17° 2,190 Thle.).

2. *γ*-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Bei längerem Schütteln von m-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (B., K.). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 60°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 2,188 Thle.

3. (v)-m-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:6$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlichem Dinitrotoluol, beim Nitriren von o-Nitrotoluol (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 27, 470; CUNERTH, *A.* 172, 222). — Flüssig.

4. (s)-m-Dinitrotoluol ($CH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Austausch von NH_2 gegen H aus Dinitro-o-Toluidin oder (v)-m-Dinitro-p-Toluidin (STÄDEL, *B.* 14, 901). — *Darstellung.* Man suspendirt das Dinitrotoluidin in conc. Salpetersäure, leitet salpetrige Säure ein, so lange noch Absorption erfolgt und trägt dann die Masse portionenweise in heifsen, absoluten Alkohol ein. — Nadeln (aus Wasser oder schwachem Alkohol), kleine Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93°. Giebt mit CrO_3 (s)-m-Dinitrobenzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_7H_6(NO_2)_2.C_6H_6$. Grofse Säulen; verwittert rasch an der Luft.

Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol $C_7H_6N_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Das Chlorid des Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzols $C_7H_5ClN_4O_3$ entsteht beim Behandeln von o-Nitro-p-Amidodiphenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H + 2HNO_2 + HCl = C_7H_5ClN_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Dieses Diazochlorid liefert beim Kochen mit Alkohol Nitrosomethylnitrobenzol. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heifsem Ligroïn und CS_2. Schmeckt süfs, stechend. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° in NH_3 und o-Nitrobenzoësäure. $C_7H_6N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_5(NO_2)O_2$. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Nitrobenzaldehyd. — Löslich in Alkalien.

Nitrosomethyl-p-Brom-o-Nitrobenzol $C_7H_5BrN_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_3Br(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazochlorids $C_7H_5ClNO_4$ in (10 Thln.) erhitzter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol.

Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH_2(NO) = (CH_2.NO : NO_2 : N_2Cl = 1:2:4)$. *Darstellung.* Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroamidophenylessigsäure in 12 Thln. conc. warmer Salzsäure setzt man, nach dem Erkalten, Isoamylnitrit, schüttelt um, giefst 18 Thle. eines Gemisches von (5 Thln.) Alkohol und (1 Thl. Salzsäure) hinzu und dann (25 Thle.) mit Salzsäure geschüttelten Aethers, bis die anfangs gebildeten 2 Schichten wieder verschwinden. Es setzen sich bald rothe Nadeln des Diazochlorides ab, die man mit Aetheralkohol wäscht. — Lange, glänzende, blassrothe Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen.

Trinitrotoluol $C_7H_5(NO_2)_3$. 1. Gewöhnliches ($CH_3:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure (WILBRAND, *A.* 128, 178). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 82°. In heifsem Alkohol leicht löslich, sehr wenig in kaltem. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,386 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). — Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen und Anilin (HEPP). Geht bei der Reduktion durch alkoholisches Schwefelammonium in Dinitro-p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6$) über.

2. *γ*-Trinitrotoluol. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 26). — Kleine flache Nadeln oder Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 76—82°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,236 Thle.

Chlornitrotoluol $C_7H_6Cl(NO_2) = CH_3.C_6H_3Cl(NO_2)$.

1. m-Chlor-p-Nitrotoluol ($CH_3:Cl:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und $SbCl_5$ bei 100° (WACHENDORFF, *A.* 185, 273). — Lange Spiefse. Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser. Ungemein flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von $KMnO_4$ zu m-Chlor-p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

2. *α*-Chlornitrotoluol. *Bildung.* Ensteht, neben *β*-$C_7H_6ClNO_2$, beim Lösen von p-Chlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) (WROBLEVSKY, *A.* 168, 203). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 13°. Siedep.: 243°; spec. Gew. = 1,307 bei 18°.

3. *β*-Chlornitrotoluol. *Bildung.* S. *α*-Chlornitrotoluol. — Bleibt bei — 13° flüssig. Siedep.: 253°; spec. Gew. = 1,3259 bei 18°. Zu WROBLEVSKY's Versuchen diente flüssiges, also o-chlortoluolhaltiges p-Chlortoluol. Als ENGELBRECHT (*B.* 7, 797) vom krystallisirten p-Chlortoluol ausging, erhielt er zwei krystallisirte Isomere, von denen das eine bei 8—9°, das andre bei 34—35° schmolz.

4. p-Chlor-o-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch einer NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 336). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In kaltem Alkohol wenig löslich. Wird vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

5. o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus o-Nitrotoluol und Chlor bei 150—200° (WACHENDORFF, *B.* 8, 1102). — Krystallnadeln.

m-Nitrotoluol wird von Chlor in höherer Temperatur nicht angegriffen (W.).

6. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben einer flüssigen Verbindung (wahrscheinlich o-Nitrobenzylchlorid), beim Lösen von Benzylchlorid in rauchender Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337); beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in auf 185—190° erhitztes p-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 271). — *Darstellung.* Man tröpfelt Benzylchlorid in auf — 15° abgekühlte rauchende Salpetersäure, bis die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, und fällt dann mit Wasser (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). — Blättrige Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 71°. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Chlor ist bei 180—190° ohne Wirkung.

Dichlornitrotoluol $C_7H_5Cl_2(NO_2) = C_6H_2Cl_2(NO_2).CH_3$. 1. *Bildung.* Beim Lösen von Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ in rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 212). — Flüssig. Siedep.: 274°. Spec. Gew. = 1,455 bei 17°. Krystallisirt bei — 14°.

2. m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Vermischen von 5 Thln. Nitrobittermandelöl mit 9 Thln. PCl_5 (WIDMANN, *B.* 13, 676). — Dünne Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. (Die Löslichkeit in Aether wird zur Reindarstellung benutzt). Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zunächst in eine sehr unbeständige, chlorhaltige Base und dann in m-Toluidin über.

Trichlornitrotoluol $C_7H_4Cl_3(NO_2)$. 1. Trichlornitrotoluol. $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Trichlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Nadeln. Schmelzp.: 58° (B., K.); 85,5° (SCHULTZ, *A.* 187, 277). 100 Thle. absoluter Alkohol von 20° lösen 4,9 Thle. (SCH.).

2. m-Nitrobenzotrichlorid $C_6H_4(NO_2).CCl_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). Wird die saure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich sofort m-Nitrobenzoësäure ab. Die Verbindung ist also äufserst unbeständig.

Trichlordinitrotoluol $C_7H_3Cl_3(NO_2)_2 = C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ mit einem Gemenge von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 1 Thle. Vitriolöl (SCHULTZ, *A.* 187, 280). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bromnitrotoluol $C_7H_6Br(NO_2)$ (Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419).

1. (a)-o-Brom-m-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Aus (a)-m-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 76,3°.

2. o-Brom-p-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Elimination von NH_2 aus dem Bromnitro-m-Toluidin ($CH_3:NH_2:NO_2:Br = 1:3:4:5$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 74—75°.

3. (v)-m-Brom-o-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO = 1:3:2$). *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Brom-m-Toluidin und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig.

4. (s-)m-Bromnitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus dem Bromnitro-p-Toluidin ($CH_3:Br:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5$) oder Bromnitro-o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 192, 203). — Prismen. Schmelzp.: 86°. Siedep.: 269—270° (W.); Schmelzp.: 81,4—81,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964).

5. Nitrirtes m-Bromtoluol (m-Brom-o-Nitrotoluol?). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Bromtoluol mit nicht zu starker, rauchender Salpetersäure in der Kälte (WROBLEVSKY, *A.* 168, 170). Man fällt mit Wasser, bringt durch Abkühlen auf — 20° das gefällte Oel zum Erstarren, presst in der Kälte ab und krystallisirt aus Alkohol um. — Rhombische Krystalle (GRETE, *A.* 177, 246). Schmelzp.: 55°. Siedep.: 267°. Wird durch Reduktion in m-Brom-o-Toluidin übergeführt.

6. Nach GRETE entsteht beim Nitriren von m-Bromtoluol in der Kälte nur das bei 55° schmelzende m-Brom-o-Nitrotoluol. Das gleichzeitig erhaltene Oel besteht wesentlich aus derselben Verbindung. — WROBLEVSKY erhielt durch Destillation des flüssig gebliebenen Antheils ein zweites m-Bromnitrotoluol, das bei — 22° erstarrte, bei 269° siedete und ein spec. Gew. = 1,612 bei 20° besafs.

7. p-Brom-o-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch der einen Nitrogruppe (in der p-Stellung) gegen Brom (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 340); beim Nitriren von p-Bromtoluol neben p-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEVSKY,

A. 168, 176). — Feine gelbliche Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 45,5° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799); Siedep.: 256—257° (W.).

8. p-Brom-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben der o-Nitroverbindung. Es scheidet sich zunächst flüssig aus und kann daher durch Abpressen in der Kälte von p-Brom-o-Nitrotoluol getrennt werden. — Schmelzp.: 28° (HÜBNER, ROOS); 31—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). Siedep.: 255—256°; spec. Gew. = 1,631 bei 18° (WROBLEVSKY). — Derselbe Körper könnte aus nitrirtem p-Toluidin entstehen durch Austausch von NH_2 gegen Br. Für das auf diese Weise dargestellte Präparat beobachteten BEILSTEIN und KUHLBERG (*A.* 158, 344) den Schmelzp.: 33—34°.

9. m-Nitrobenzylbromid m-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und Brom im Rohr bei 125—130° (WACHENDORFF). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 57—58°.

Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom tritt das Brom in den Kern ein. Da m-Nitrotoluol etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als p-Nitrotoluol, so sieht man, dass im Allgemeinen Brom (oder Chlor) um so schwerer in das Methyl des Toluols eintreten, je näher die Nitrogruppe zum Methyl steht (W.).

10. p-Nitrobenzylbromid p-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Beim Ehitzen von p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 125—130° (WACHENDORFF, *A.* 185, 266). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natrium- oder Silberacetat leicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure.

m-Bromdinitrotoluol $C_7H_5Br(NO_2)_2 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (GRETE, *A.* 177, 258). — Lange, blaſsgelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 103—104°.

Dibromnitrotoluol $C_7H_5Br_2(NO_2)$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 184). Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.

1. (a)-o-Dibromnitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:5$. *Bildung.* Durch Nitriren von (a)-o-Dibromtoluol. — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

2. (s-)o-Dibromnitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)o-Dibromtoluol (1—3, 4) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). — Liefert beim Austausch von NO_2 gegen Br Tribromtoluol (1—2, 4, 5).

3. (v-)o-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (v-)o-Dibromtoluol — Nadeln. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmelzp.: 59°.

4. o-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Bromnitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 180—181°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 965). — Schmelzp.: 105,4°.

5. m-p-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Blättchen. Schmelzp.: 62—63,6°.

6. (v-)m-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (v-)m-Dibromtoluol — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 79°.

7. (s-)m-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von (s-)m-Dibromtoluol. — Prismen. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

Nach NEVILE und WINTHER (*B.* 14, 419) schmilzt das v-Dibrom-o-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$) bei 56,8—57° und das a-Dibromnitrotoluol ($CH_3:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:6$) (?) bei 80—81°.

8. p-Dibrom-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br_2 = 1:3:2:5$). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 143°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 69,5—70,2°.

9. p-Dibrom-p-Nitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417); aus o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°.

10. m-Nitrobenzylidenbromid m-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr auf 140° (WACHENDORFF). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Wird von Chromsäure zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. Mit alkoholischem Natriumacetat entsteht bei 160° m-Nitrobenzylidendiacetat m-$C_6H_4(NO_2).CH(C_2H)O_2)_2$.

11. p-Nitrobenzylidenbromid p-$C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr bei 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 268). — Nadeln oder rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—82,5°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Chromsäure oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure.

Dibromdinitrotoluol $C_7H_4Br_2(NO_2)_2 = C_6HBr_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. Aus (s-)m-Dibromtoluol. *Bildung.* Beim Auflösen von (s-)m-Dibromtoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entstehen 2 Bromdinitrotoluole, von denen das in Alkohol schwerer lösliche bei 157,5—158° und das darin löslichere bei 105° schmilzt (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 167).

2. Aus (v-)m-Dibromtoluol. Schmelzp.: 161,6—162,2° (NEVILE, WINTHER).

Tribromnitrotoluol $C_7H_4Br_3(NO_2)$. 1. Tribromnitrotoluol $C_6HBr_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von (s-)Tribromtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 195). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2. Tribrom-p-Nitrotoluol ($CH_3 : Br_3 : NO_2$ = 1:2:5:6:4). *Darstellung.* Durch Austausch der NH_2-Gruppe im Dibromnitro-m-Toluidin (Schmelzp.: 124°) gegen Brom (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 105,8—106,8°.

3. p-Nitrobenzotribromid p-$C_6H_4NO_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 3 Mol. Brom, im Rohr bei 150° und zuletzt bei 190—195° (WACHENDORFF, *A.* 185, 269). — Sehr unbeständig; zerfällt sofort in Nitrobenzoësäure und HBr. — Eine ähnliche Reaktion gelingt nicht mit m-Nitrotoluol.

Tribromdinitrotoluol $C_7H_3Br_3(NO_2)_2 = C_6(CH_3)Br(NO_2)Br(NO_2)Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von (s-)Tribromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Prismen oder quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—220°.

Jodnitrotoluol $C_7H_6J(NO_2) = C_6H_3J(NO_2).CH_3$. 1. o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von o-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 103—104°.

2. m-Jodnitrotoluol (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

3. p-Jod-o-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : J$ = 1:2:4). *Bildung.* Aus Dinitrotoluol durch Austausch der NO_2-Gruppe an der p-Stelle gegen Jod (HEYNEMANN, *A.* 158, 337). — Schwach gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Schmelzp.: 60,5—61°. Siedet bei 286° unter starker Zersetzung.

4. p-Jod-m-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : J$ = 1:3:4). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2$ = 1:3:4) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 344). — Gelbe flache Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

p-Joddinitrotoluol $C_7H_5J(NO_2)_2 = C_6H_2J(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°.

Bromjodnitrotoluol $C_7H_5BrJNO_2 = C_6H_2BrJ(NO_2).CH_3$. 1. m-Brom-o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-o-Jodtoluol (WROBLEVSKY). — Prismen.

2. m-Brom-p-Jodnitrotoluol ($CH_3 : Br : J : NO_2$ = 1:3:4:5 [?]). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-p-Jodtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 160). — Nadeln. Schmelzp.: 118°.

Dibromjodnitrotoluol $C_7H_4JBr_2(NO_2) = C_6HBr_2J(NO_2).CH_3$ ($CH_3 : NO_2 : Br : J : Br$ = 1:2:3:4:5). *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromjodtoluol ($CH_3 : Br : J : Br$ = 1:3:4:5) (WROBLEVSKY, *A.* 192, 210). — Große flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dibromdijodnitrotoluol $C_7H_3Br_2J_2(NO_2) = C_6(CH_3)JBrJBr(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromdijodtoluol (Schmelzp.: 68°) mit rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 192, 212). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des m-Xylols. Nitroxylol** $C_8H_9(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. 1. ($CH_3 : CH_3 : NO_2$ = 1:3:4). *Darstellung.* Wie bei Nitro-p-Xylol. — Siedep.: 237—239°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 2°. Spec. Gew. = 1,126 bei 17,5° (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). — Siedep.: 238° (cor. 243—244°); bleibt bei — 20° flüssig (HARMSEN, *B.* 13, 1558). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitrotoluylsäure (Schmelzp.: 211°).

s-Nitro-m-Xylol ($CH_3 : CH_3 : NO_2$ = 1:3:5). *Bildung.* Aus Nitroxylidin (Schmelzp.: 76°) ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2$ = 1:3:4:5) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 207, 94). — Große flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Siedep.: 255° (i. D.).

Dinitroxylol $C_8H_8(NO_2)_2 = C_6H_2(NO_2)_2.(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (LUHMANN, *A.* 144, 274). — Lange Prismen. Schmelzp.: 93° (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 5).

Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3 = C_6H(NO_2)_3.(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (LUHMANN). — Feine kleine Nadeln. Schmelzp.: 176°. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Bromnitroxylol $C_8H_8Br(NO_2) = C_6H_2Br(NO_2).(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Brom-m-Xylol in kalter, rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 31). — Flüssig. Siedet bei 260—265° unter theilweiser Zersetzung.

Dibromnitroxylol $C_8H_7Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-m-Xylol

mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, A., M.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. **Derivate des p-Xylols** p-$C_6H_4(CH_3)_2$. **Nitro-p-Xylol** $C_8H_9(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von je 50 g rauchender Salpetersäure auf je 20 g durch Eis gekühltes p-Xylol (JANNASCH, *A.* 176, 55). — Das Produkt wird von den höher nitrirten Produkten durch Destillation im Dampfstrome getrennt. — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 234—237°.

Dinitroxylol $C_8H_8(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Xylol mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Dinitroverbindungen, von denen die β-Modifikation in Alkohol viel leichter löslich ist (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 307). — Beide Modifikationen entstehen in nahezu gleicher Menge (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 17).

α-Dinitroxylol. Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 123,5°.

β-Dinitroxylol. Rhomboëder (?). Schmelzp.: 93°.

α- und β-Dinitro-p-Xylol krystallisiren aus Eisessig zusammen aus, unter Bildung einer Doppelverbindung nach äquivalenten Mengen, die bei 99,5° schmilzt und rhombische Prismen mit sphenoidischer Hemidrie bildet. Das bei 93,5° schmelzende, monokline Dinitroxylol ist leichter löslich in Eisessig als die Doppelverbindung; das bei 123,5° schmelzende Dinitroxylol krystallisirt aus Eisessig in langen, breiten Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung der Doppelverbindung scheidet sich zunächst α-Dinitroxylol (Schmelzp.: 123,5°) ab (JANNASCH, STÜNKEL, *B.* 14, 1146).

Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 137°. In Alkohol nicht sehr schwer löslich.

Nitrotolylenchlorid $C_8H_7Cl_2(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Tolylenchlorid p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ in rauchender Salpetersäure (GRIMAUX, *Z.* 1871, 598). — Kleine Blätter. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Aether.

Dibromnitro-p-Xylol $C_8H_7Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-p-Xylol mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 28). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

3. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5(C_2H_5)$. **Nitroäthylbenzol** $C_8H_9(NO_2) = C_6H_4(NO_2).C_2H_5$. Beim Lösen von Aethylbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) entstehen das p- und o-Derivat, welche man durch Fraktioniren trennt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 206).

o-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 227—228°. Spec. Gew. = 1,126 bei 24,5°. Wird vom Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

p-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 245—246°. Spec. Gew. = 1,124 bei 25°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitrobenzoësäure.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitromesitylen** $C_9H_{11}(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylen mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht fast ausschliefslich Dinitromesitylen. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) erhält man, beim Erwärmen, etwas mehr Nitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 132). — *Darstellung.* Man kocht Mesitylen mit einem Gemenge von 1 Vol. roher Salpetersäure und 2 Vol. Wasser (Darstellung von Mesitylensäure) (FITTIG, STORER, *A.* 147, 2). Oder: man führt Dinitromesitylen in Nitroamidomesitylen über, löst Letzteres in kaltem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, bis die Masse deutlich nach Salpetrigäther riecht. Man erwärmt dann im Wasserbade, fällt nach beendeter Stickstoffentwicklung mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser (LADENBURG, *A.* 179, 170). — Zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—42° (F., ST.; L.); 44° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Siedep.: 255° (LADENBURG). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Dinitromesitylen $C_9H_{10}(NO_2)_2$ (FITTIG). Rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Schmelzp.: 86°.

Trinitromesitylen $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Mesitylen mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure) in der Kälte (FITTIG). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse, trikline Prismen (aus Aceton) (BODEWIG, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 230—232°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in heifsem. Leichter löslich in Aceton. — Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen und Anilin (Unterschied von $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_7H_5(NO_2)_3$) (HEPP).

Chlornitromesitylen $C_9H_{10}Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Lösen von Chlormesitylen in rauchender Salpetersäure entsteht wesentlich Chlordinitromesitylen. Mehr von der Mononitroverbindung erhält man beim Kochen von Chlormesitylen mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 324). — Blassgelbe Spiefse. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlordinitromesitylen $C_9H_9Cl(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (F., H.).

Bromnitromesitylen $C_9H_{10}Br(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Brommesitylen mit einem Gemisch gleicher Volume rauchender und roher Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER, *A.* 147, 7). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Bromdinitromesitylen $C_9H_9Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Brommesitylen und rauchender Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 189° bis 190°. In kaltem Alkohol wenig löslich.

2. **Derivate des Pseudocumols** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}(NO_2) = C_6H_2(CH_3)_3NO_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:3:4:6$ (?)). *Bildung.* Beim Lösen von a-Cumol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) unter Abkühlung (SCHAPER, *Z.* 1867, 12). Das Rohprodukt wird zunächst mit Wasserdämpfen destillirt. — Lange gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 71°; Siedep.: 265°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Nitroxylylsäure $C_9H_9(NO_2)O_2$ (Schmelzp.: 195°) oxydirt.

Trinitrocumol $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von a-Cumol in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure und nachheriges Erwärmen (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 261). — Kurze, quadratische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. In siedendem Alkohol äufserst schwer löslich, sehr leicht löslich in siedendem Benzol oder Toluol.

Bromdinitrocumol $C_9H_9Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Bromcumol in rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 147, 14). — Krystallpulver oder einzelne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. In siedendem Alkohol äufserst schwer löslich.

3. **Derivate des p-Aethyltoluols** p-$CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Dinitroäthyltoluol** $C_9H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Aethyltoluol in kalter, rauchender Salpetersäure entstehen 2 Mononitroderivate. Man fällt mit Wasser und stellt das Oel über Schwefelsäure, wobei sich bald Säulen abscheiden (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). — Krystalltafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem. — Das ölige Dinitroäthyltoluol erstarrt selbst im Kältemisch nicht. Beide Dinitroäthyltoluole werden von Salpeterschwefelsäure in dasselbe Trinitroäthyltoluol übergeführt.

Trinitroäthyltoluol $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 314). Zur Darstellung von Trinitroäthyltoluol geht man am besten von der Dinitroverbindung aus (JANNASCH, DIECKMANN). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

4. **Derivate des Cumols** (Isopropylbenzol) $C_6H_5.C_3H_7$. **Trinitrocumol** $C_9H_9(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Cumol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 328). — Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Schmelzp.: 109°.

5. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivat des Durols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitrodurol** $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Durol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 162). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, etwas schwerer in Benzol.

2. **Derivat des s-Aethylxylols** s-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitroäthylxylol** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus s-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Nadeln. Schmelzp.: 238°. In kaltem Alkohol kaum löslich.

3. **Derivat des a-Aethylxylols** a-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitro-a-Aethylxylol** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 119°. In heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

4. **Derivat des Kohlenwasserstoffes** $C_{10}H_{14}$ (aus Aceton). **Trinitroderivat** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Salpeterschwefelsäure (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

5. **Derivate des Cymols** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Nitrocymol** $C_{10}H_{13}(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von (terpenfreiem) Cymol in auf 40—50° erwärmter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen zwei Mononitrocymole, von denen aber nur die α-Modifikation mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 6, 937). — *Darstellung.* s. FITTICA, *A.* 172, 314.

a-Nitrocymol. Flüssig. Spec. Gew. = 1,0385 bei 18°. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitrotoluylsäure $C_8H_7(NO_2)O_2$.

β-Nitrocymol. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 124,5—125°. Wird vom Chromsäuregemisch in eine Nitrotoluylsäure übergeführt. — Giebt beim Behandeln mit kalter conc. H_2SO_4, oder beim Kochen mit Kalilauge p-Toluylsäure. Ist gar kein Nitrocymol (GERICHTEN, *B.* 11, 1092).

Dinitrocymol $C_{10}H_{12}(NO_2)$. 1. Mit Cymol (aus Römisch-Kümmelöl). Cymol wird in auf 50° erwärmte Salpeterschwefelsäure getropft und bleibt dann 1—2 Tage stehen (KRAUT, *A.* 92, 70). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 54°.

2. Das Cymol aus dem Oele von Ptychotis ajowan giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein flüssiges Dinitrocymol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Spec. Gew. = 1,206 bei 18,5°; = 1,204 bei 21° (LANDOLPH, *B.* 6, 937).

3. Das in Schwefelsäure unlösliche Cymol des Steinkohlentheeröles soll, nach ROMMIER (*J.* 1873, 368), bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure, ein Dinitrocymol liefern, das in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 250° schmilzt.

Trinitrocymol $C_9H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus (Campher-) Cymol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 142). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 119°. In heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. — Beim Behandeln von Cymol (aus Ptychotisöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erhielt LANDOLPH (*B.* 6, 938) eine kleine Menge eines bei 178—180° schmelzenden Körpers, vielleicht Trinitrocymol.

Chlordinitrocymol $C_9H_{11}Cl(NO_2)_2.(CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* 1. Aus Dinitrothymol $C_9H_{11}(NO_2)_2.OH$ und PCl_5 (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 100—101°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2 und $CHCl_3$.

2. Aus Cymol $(CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Chlorcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1091). — Monokline Prismen; Schmelzp.: 108—109°.

Bromdinitrocymol $C_{10}H_{11}Br(NO_2)_2(CH_3 : Br : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Bromcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1092). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 97—98°.

6. Derivat des Laurols $C_{11}H_{16}$.

Trinitrolaurol $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$. (?). *Bildung.* Aus Laurol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 153). — Schmelzp.: 84°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

Dinitro-p-Dipropylbenzol $C_6H_2(NO_2)_2.(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Dipropylbenzol in rauchender Salpetersäure (H. KÖRNER, *B.* 11, 1865). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

Dinitro-p-Isoamyltoluol $C_{12}H_{16}(NO_2)_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoamyltoluol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 163). — Dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel, leicht löslich in Alkohol.

VIII. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft fast aller aromatischen Verbindungen, sehr leicht Verbindungen mit Schwefelsäure einzugehen. Es lagert sich hierbei SO_3 an die aromatische Verbindung in der Weise an, dass Wasserstoff im Kern durch SO_3 verdrängt wird, d. h. es entsteht eine Sulfonsäure: $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. Meist genügt ein kurzes Digeriren mit rauchender Schwefelsäure, um eine Monosulfonsäure zu erzeugen. Bei Phenolen oder wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin $C_{10}H_8$ u. a.) braucht man zu diesem Zweck blos Vitriolöl anzuwenden, da man mit rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren erhält. Bei Körpern mit stark negativen Bestandtheilen (z. B. aromatische Säuren) muss aber stark rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid angewendet werden. (Der letztere Körper erzeugt mit Kohlenwasserstoffen, außer Sulfonsäuren, Sulfone: $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$).

Eine andere Bildungsweise der Sulfonsäuren beruht auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diazoderivate der Basen: $CH_3.C_6H_4.N_2Cl + H_2O + SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_3H + N_2 + HCl$. — Ferner entstehen die Sulfonsäuren durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure: $C_nH_{2n-7}.SH + O_3 = C_nH_{2n-7}.SO_3H$. — Der Eintritt von SO_3 in die Seitenkette der aromatischen Körper gelingt nur durch doppelte Umsetzung von Haloïdderivaten (mit Haloïden in der Seitenkette) mit Alkalisulfiten. $C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$. — Die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe entsprechen in ihrem Verhalten durchaus denen der Fettreihe. Es sind leicht lösliche Körper, deren Salze ebenfalls leicht löslich in Wasser sind. Die Säuren und ihre Salze sind sehr beständig: sie vertragen eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Bei der trocknen Destillation zerfallen die Sulfonsäuren in SO_3 und die Kohlenwasserstoffe. Die Sulfonsäuren (mit SO_3 im Kern) liefern beim Schmelzen mit Kali Kaliumsulfit und Phenole. $C_nH_{2n-7}SO_3K + KHO = K_2SO_3 + C_nH_{2n-7}(OH)$.

Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen rauchende Schwefelsäure ganz ebenso wie die Stammsubstanzen. — Unter gewöhnlichem Druck lassen sich höchstens zwei Sulfonreste (SO_3H) in die Kohlenwasserstoffe einführen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, im zugeschmolzenen Rohre, gelingt es aber Trisulfonsäuren herzustellen.

1. Sulfonsäuren des Benzols.

Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus Benzol und rauchender Schwefelsäure (MITSCHERLICH, P., 31, 283 und 634). — *Darstellung.* Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure werden 20—30 Stunden lang am Kühler im gelindem Sieden erhalten (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln (FREUND, *A.* 120, 80). Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2 H_2O$ (OTTO, *A.* 141, 369). — Das Natriumsalz liefert bei der trocknen Destillation Thiophenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid (STENHOUSE, *A.* 140, 284; 149, 247). — $Ba.(C_6H_5SO_3)_2 + H_2O$. Blätichen oder Tafeln, wenig löslich in Alkohol (FREUND). — $Zn(C_6H_5.SO_3)_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln (KALLE, *A.* 119, 161). — $Cu(C_6H_5.SO_3)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (FREUND). — $Ag.(C_6H_5.SO_3) + 8H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_2H_5.(C_6H_5SO_3)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1639). — Oel. Unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und Benzolsulfonsäure gespalten.

Chlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus benzolsulfonsauren Salzen und PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 299). — *Darstellung.* Äquivalente Mengen $C_6H_5.SO_3Na$ und PCl_5 werden zusammengerieben, das Gemisch, zur Entfernung des meisten Phosphoroxychlorides, erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wäscht man mit Wasser und entfärbt es durch Thierkohle in ätherischer Lösung (OTTO, *Z.* 1866, 106). — Flüssig. Erstarrt bei längerem Stehen bei 0° zu grofsen, rhombischen Krystallen (OTTO, *A.* 145, 321). Siedet unter starker Zersetzung bei 246—247° (OTTO, *A.* 136, 157). Destillirt unzersetzt im Vacuum. Spec. Gew. = 1,378 bei 23° (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Löst sich nicht in Wasser und wird davon kaum angegriffen. Leicht löslich in Alkohol. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$. — Von Zink und Schwefelsäure wird es zu Thiophenol reducirt $C_6H_5.SH$. — Natriumamalgam (oder Zinkäthyl) erzeugt benzolsulfinsaures Natrium $C_6H_5.SO_2Na$. — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—210° entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$ und C_6H_5Cl (BARBAGLIA, KEKULÉ, *B.* 5, 876).

Bromid $C_6H_5SO_2Br$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 141, 372). — Farbloses Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Amid $C_6H_5.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHANCEL); entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 140, 294). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (OTTO, *A.* 141, 374); 153° (STENHOUSE); 147—148° (MEYER, ADOR, *A.* 158, 11). In kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heifsem, ammoniakhaltigem Wasser. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,43 Thle. (MEYER, ADOR). Der Wasserstoff in der Amidgruppe kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden.

$C_6H_5SO_2.NH.Ag$. Krystallinischer Niederschlag. Ensteht beim Vermischen einer alkoholischen und ammoniakalischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ (GERHARDT, CHIOZZA). Bei der Einwirkung von Säurechloriden (z. B. $C_6H_5.SO_2Cl$) wird das Silber durch Säureradikale ersetzt (z. B. $C_6H_5SO_2.NH[C_6H_5.SO_2]$).

Benzolsulfodichlorphosphamid $C_6H_5.SO_2.NH.PCl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäureamid mit PCl_5 (WICHELHAUS, *B.* 2, 502). $C_6H_5.SO_2.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5SO_2.NHPCl_2 + HCl + Cl_2$. Das Produkt der Reaktion wird auf eine poröse Platte über Schwefelsäure gebracht und, nach dem Eintrocknen, aus reinem, wasserfreien Aether krystallisirt. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 130—131°. Geht schon an feuchter Luft wieder in Benzolsulfonsäureamid über. Ebenso beim Behandeln mit Ammoniak.

Succinylbenzolsulfonsäureamid $C_{10}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_4H_4O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$ mit Chlorsuccinyl $C_4H_4O_2.Cl_2$ auf 160—200° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 506). — Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Schmelzp.: 160°.

Succinbenzolsulfaminsäure $C_{10}H_{11}NSO_5 = C_6H_5.SO_2.NC_4H_4O_2.H_2O$. *Bildung.* Die Lösung des Succinylbenzolsulfonsäureamids in conc. Ammoniak hinterlässt, beim Verdunsten im Vacuum, einen allmählich strahlig erstarrenden Syrup von succinbenzolsulfaminsaurem Ammoniak $C_6H_5SO_2.N(C_4H_4O_2)OH.NH_4$. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser und schmilzt unter Ammoniakabgabe bei 165°. Versetzt man die wässrige

Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure, so scheiden sich Nadeln desselben Ammoniaksalzes ab, die aber schon bei 155—160° schmelzen (G., CH.).

Benzolsulfonsäurechlorid und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 207). Beide Körper wirken bei 100° nach der Gleichung: $C_6H_5SO_2Cl + 2CO(NH_2)_2 = C_6H_5.SO.N_4H_5(CO)_2 + HCl + H_2O$. Die entstandene Verbindung $C_8H_{10}N_4SO_3 + H_2O = C_6H_5.SO\begin{cases}NH \\ NH \\ NH.CO.NH_2\end{cases}CO + H_2O$ (?) krystallisirt aus Wasser in halbkugelförmigen Massen. — Erwärmt man das Gemenge von $C_6H_5SO_2Cl$ und Harnstoff stärker, so erhält man Blättchen der Verbindung $C_7H_9N_3SO_2 + H_2O = C_6H_5SO\begin{cases}NH \\ NH.CO.NH_2\end{cases} + H_2O$ (?).

Benzoldisulfonsäure $C_6H_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entstehen m- und p-Benzoldisulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1477). Auch beim Einleiten von Benzoldampf in auf 240° erhitzte gewöhnliche Schwefelsäure wird Disulfonsäure (vornehmlich p-Säure: EGLI, *B.* 8, 817) gebildet. Das Hauptprodukt ist die m-Säure. Lässt man die Schwefelsäure länger und bei höherer Temperatur einwirken, so wird mehr von der p-Säure gebildet. Zur Trennung beider Säuren sättigt man die saure Lösung mit $BaCO_3$ (oder $CaCO_3$) und fällt mit K_2CO_3. Die beiden Kaliumsalze werden mechanisch getrennt; oder man stellt die Chloride oder Amide der Säuren dar (KÖRNER, MONSELISE, *B.* 9, 583). Beide Säuren geben beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$. Beim Destilliren der Kaliumsalze mit Cyankalium liefert aber die p-Säure Terephtalsäurenitril und die m-Säure Isophtalsäurenitril

1. o-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus m-Amidobenzolsulfonsäure die Amidodisulfonsäure dar und zerlegt Letztere mit Salpetrigäther (DREBES, *B.* 9, 553). Das K- und Ba-Salz sind leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 105°.

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 233°.

2. m-Benzoldisulfonsäure. *Darstellung.* Benzol wird in dem gleichen Volumen Schwefelsäure gelöst, der Lösung ein gleiches Volumen derselben Säure zugesetzt und das Gemenge in einer aufwärts gerichteten Retorte 2—3 Stunden lang so stark erhitzt, dass die Retorte mit weißen Dämpfen erfüllt wird, ohne dass Dämpfe entweichen. Man neutralisirt mit Aetzkalk, fällt aus einem Theil der Lösung den Kalk mit Schwefelsäure, sättigt mit $PbCO_3$, giebt die Lösung des Bleisalzes zu der übrigen Kalklösung und fällt mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelblei wird mit K_2CO_3 ausgefällt (HEINZELMANN, *A.* 188, 159). — Die freie m-Benzoldisulfonsäure krystallisirt mit $2^1/_2$ H_2O; sie ist ungemein zerfließlich (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1478).

$Na_2.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$ (KÖRNER, MONSELISE). — $K_2.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. Vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen. Das Krystallwasser entweicht erst bei 230° vollständig. — Hält $1^1/_2H_2O$ (REICHE, *A.* 203, 69). — $Ca.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (B., S.). — $Ba.C_6H_4(SO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 44,24 Thle. — $Zn.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (B., S.), $+ 2H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 86,2 Thle. entwässertes Salz (K., M.). — $Cu.C_6H_4(SO_3)_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_6H_4(SO_3)_2$. Warzen.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Große Prismen. Schmelzp.: 63° (vrgl. PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418).

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (K., M.; vrgl. NÖLTING, *B.* 8, 1113).

3. p-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Siehe oben. Die von BUCKTON und HOFMANN (*A.* 100, 157) durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Benzoldisulfonsäure war vielleicht die p-Säure.

Salze: GARRICK, *Z.* 1869, 550. — $K_2.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. Dünne Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 66,6 Thle. des wasserfreien Salzes (KÖRNER, MONSELISE). — $Ca.C_6H_4(SO_3)_2 + H_2O$. — $Ba.C_6H_4(SO_3)_2 + 1^1/_2H_2O$ (G.); hält $1H_2O$ (K., M.). Krystallkrusten; 100 Thle. H_2O lösen bei 100° 7,19 Thle. wasserfreies Salz (K., M.). — $Zn.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_6H_4(SO_3)_2 + 2H_2O$ (G.), $+ 1H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 24,9 Thle. Salz. — $Cu.C_6H_4(SO_3)_2 + 4H_2O$.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 131°.

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Schmelzp.: 288°.

4. Eine Benzoldisulfonsäure entsteht aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Elimination der Nitrogruppen (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die freie Säure ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. — Das Ba-Salz trocknet zu einer glasigen Masse ein. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen.

Benzoltrisulfonsäure a(?) $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Man löst

10 g Benzol in 70 g Vitriolöl, giebt 35—40 g P_2O_5 hinzu und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 280—290°. Der Röhreninhalt wird mit Kalk gesättigt und die Lösung des Kalksalzes mit K_2CO_3 zerlegt (SENHOFER, *A.* 174, 243). — Die freie Säure krystallisirt in langen, flachen Nadeln, die rasch zerfliefsen und bei 100° noch $3H_2O$ zurückhalten. — Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali erst Phenoldisulfonsäure und dann Oxyphenolsulfonsäure, mit Natron entsteht aber sofort Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. — $K_3.C_6H_3(SO_3)_3 + 3H_2O$. Schiefe Prismen oder Tafeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_9)_2$. Wird aus concentrirter Lösung wasserfrei gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$. — $Pb_3(C_6H_3S_3O_9)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_9 + 3H_2O$. Nadeln.

p-Fluorbenzolsulfonsäure p $C_6H_4Fl.(SO_3H)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Fl (LENZ, *B.* 10, 1137; 12, 581). — Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4Fl.SO_2Cl$. Rhombische Täfelchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 36°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether.

Amid $C_6H_4Fl.SO_2.NH_2$. Rhombische Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Chlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_4Cl.SO_3H$. 1. o-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit höchst conc. Salzsäure unter Druck (BAHLMANN, *A.* 186, 325).

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 28,5°.

Amid $C_6H_4Cl.SO_2NH_2$. Flache, langgestreckte Blättchen (aus Weingeist) (LIMPRICHT, *A.* 180, 110). Schmelzp.: 188°.

2. m-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (KIESELINSKY, *A.* 180, 108). — Zerfliefsliche Blätter oder Tafeln.

$K.C_6H_4ClSO_3$. Tafeln oder Blättchen (aus 94procentigem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2$. Feine rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch.

Amid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Schmelzp.: 148°.

3. p-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und rauchender (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 102) oder gewöhnlicher Schwefelsäure (GLUTZ, 143, 184); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen derselben in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit Salzsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106). — Der freie Syrup ist ein Syrup, der im Exsiccator zu zerfliefslichen Nadeln erstarrt. Beim Behandeln des Bleisalzes mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entsteht p-Chlornitrobenzol (GLUTZ). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Cyankalium wird p-Dicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ gebildet (NÖLTING, *B.* 8, 1113). — Salze: BRUMMER. — $Na.C_6H_4ClSO_3 + H_2O$ (GLUTZ; OTTO, *A.* 145, 327. — $K.\bar{A}$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_4H_2O$. Rhombische Blättchen, in Alkohol sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Täfelchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GL.). Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $2^1/_2H_2O$ (B., O.). — $Ag.\bar{A}$. Schüppchen.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 53° (GOSLICH). — Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—220° p-Dichlorbenzol (NÖLTING, *B.* 8, 1091).

Bromid $C_6H_4Cl.SO_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 145, 324).

Amid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 143—144° (GOSLICH).

Dichlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_3Cl_2.SO_3H$. 1. o-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Darstellung.* o-Dichlorbenzol wird im Rohr mit rauchender Schwefelsäure auf 210° erhitzt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 41; *A.* 182, 94).

$Ca.(C_6H_3Cl_2SO_3)_2 + 2H_2O$. Seidenglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

2. m-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl_2$ und rauchender Schwefelsäure bei 235° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, breite Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kurze, dicke Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

3. p-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* p-Dichlorbenzol verbindet sich viel schwerer mit rauchender Schwefelsäure als o-Dichlorbenzol. Erhitzt man p-$C_6H_4Cl_2$ mit käuflicher rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 210°, so ist fast alles p-Dichlorbenzol unberührt geblieben (Trennung des o- vom p-Dichlorbenzol) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 94). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in

p-Dichlorbenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 226). — Die freie Säure bildet rhombische Säulchen, die über 100° schmelzen, sich leicht in Wasser, wenig in Aether lösen.

Salze: LESIMPLE. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine Säulen oder Tafeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Trichlorbenzolsulfonsäure $C_6H_2Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (gewöhnlichem) a-Trichlorbenzol und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 231).

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

Brombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br.SO_3H$. Alle drei Brombenzolsulfonsäuren geben beim Schmelzen mit Kali Resorcin (LIMPRICHT, *B.* 7, 1352); beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Säure mit Blutlaugensalz entsteht aber Terephtalsäurenitril und ebenso aus jenem der m-Säure Isophtalsäurenitril (LIMPRICHT, *A.* 180, 88).

1. o-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 203, vrgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* 177, 101). — Lange, zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Weingeist. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser. — Bei der Einwirkung von Brom auf das Silbersalz entstehen zunächst p-Dibrombenzolsulfonsäure und eine isomere Dibrombenzolsulfonsäure, deren Chlorid bei 97—98°, und deren Amid bei 252° schmilzt. Ueberschüssiges Brom liefert 2 Tribrombenzolsulfonsäuren (?) (BAHLMANN, *A.* 181, 207). — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Vierseitige Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1$ oder $2H_2O$. Säulen oder kleine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51°.

Amid $C_6H_4Br.SO_2NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Wasser.

2. m-Brombenzolsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 92). Aus Benzolsulfonsäure und Brom bei 150° (GARRICK, *Z.* 1869, 549; GENZ, *B.* 2, 405). — *Darstellung.* Eine Lösung von benzolsulfonsaurem Silber wird mit Brom versetzt, so lange noch AgBr ausfällt. Man erwärmt, bis das überschüssige Brom verjagt ist, und neutralisirt mit $BaCO_3$ (NÖLTING, *B.* 8, 819; LIMPRICHT, *A.* 186, 135). — Die freie Säure bildet zerfließliche Krystalle (GENZ). Behandelt man die wässrige Lösung des Silbersalzes mit Brom, so entstehen AgBr, Bromanil $C_6Br_4O_2$, o-Dibrom- und p-Dibrombenzolsulfonsäure (L.). — $K.C_6H_4BrSO_3 + H_2O$. 100 ccm einer wässrigen Lösung halten bei 6° 4,28 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (GAR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 14° 3,43 g wasserfreies Salz (L.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (B.), $+ 3H_2O$ (GAR.). 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 5,464 Thle. wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet) (GENZ). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser (L.).

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Oel.

Amid $C_6H_4Br.SO_2NH_2$. Feine Blättchen (aus Wasser); kleine, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, viel leichter in Weingeist (BERNDSEN).

3. p-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 549) oder aus Brombenzol und SO_3HCl (NÖLTING, *B.* 8, 594; vgl. ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br. (MEYER, *A.* 156, 291). — *Darstellung.* Beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Brombenzolsulfonsäure (NÖLTING). — Die freie Säure bildet zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 88°. — Salze: GOSLICH, *A.* 180, 93.

$NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Große Säulen. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässriger Lösung von 10° halten 10,95 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung von 11° halten 20,08 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Blättchen. Krystallisirt beim langsamen Erkalten aus nicht zu concentrirten Lösungen in Warzen mit $2H_2O$ (NÖLTING). 100 ccm Lösung von 11° halten 2,67 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GARRICK). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Halbkugelige Warzen. Krystallisirt auch in rhombischen Tafeln mit $2H_2O$. 100 ccm Lösung von 10° halten 4,92 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer lösliche, lange, feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Große trikline Krystalle (aus Aether) (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 326). Schmelzp.: 75°. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 80° wird HCl entwickelt; giebt man dann Wasser hinzu, so wird p-Brombenzolsulfonsäure regenerirt (NÖLTING).

Amid $C_6H_4Br.SO_2NH_2$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (GOSLICH); 166° (NÖLTING). — Bei der Einwirkung von Chloracetyl entsteht das Acetylderivat

$C_6H_4Br.SO_2.NH(C_2H_3O)$, das aus verdünntem Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirt; Schmelzp.: 199° (N.).

Anilid $C_6H_4Br.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (NÖLTING). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Weingeist) Schmelzp.: 119°.

Brombenzoldisulfonsäuren $C_6H_3Br(SO_3H)_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl entstehen 2 Brombenzoldisulfonsäuren, von denen die eine ein schwer lösliches, die andere ein leicht lösliches Bleisalz bildet (HERZIG, *M.* 2, 192).

1. Brombenzol-o-Disulfonsäure ($Br:SO_3H : SO_3H = 1:3:4$)(?). *Bildung.* Aus Anilin-o-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br. (ZANDER, *A.* 198, 28). — Zerfliefsliche, feine Nadeln. Die neutralen Salze sind ziemlich schwer löslich.

$Ba\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 104°. In Aether ziemlich schwer löslich.

Amid $C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210°. In kaltem Wasser schwer löslich.

2. (a-)Brom-m-Disulfonsäure ($Br:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in p-Brombenzolsulfonsäure und Erhitzen des Gemenges im Rohr auf 200—210° (NÖLTING, *B.* 7, 1311). Aus β-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 190, 227); aus a-Anilin-m-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 10). — Feine, sehr zerfliefsliche Nadeln. — Wird von Natriumamalgam in m-Benzoldisulfonsäure übergeführt (N.). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Z.). Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 5,5—6 Thle. des trockenen Salzes (N.). — $Ag_2.\bar{A}$. (Z.).

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Aether) (N.). Schmelzp.: 103—105° (Z.).

Amid $C_6H_3Br(SO_2NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 238—239°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

3. (v-)Brom-m-Disulfonsäure ($SO_3H : Br : SO_3H = 1:2:3$). *Bildung.* Aus α-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 188, 177). — Die freie Säure bildet hygroskopische Nadeln.

$(NH_4)_2.C_6H_3Br(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$(?). — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Warzen. Schmelzp.: 99°.

Amid $C_6H_3Br(SO_2NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 245°.

Dibrombenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_2(SO_3H)$.

1. **Sulfonsäuren des o-Dibrombenzols.** a. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$($SO_3H : Br : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Dibrombenzolsulfonsäure, beim Versetzen einer Lösung von m-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (LIMPRICHT, *A.* 186, 145). Aus p-brombenzolsulfonsaurem Silber und Brom (GOSLICH, *A.* 186, 148). Aus o-Bromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (SPIEGELBERG, *A.* 197, 263). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr feinen Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 67,5—68,5° und wasserfrei bei 66,5—67,5° (SP.). Beim Erhitzen mit conc. HBr auf 250° wird sie gespalten in H_2SO_4 und o-$C_6H_4Br_2$.

Salze: GOSLICH. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln; zuweilen auch lange Nadeln mit $3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,282 bis 0,354 g (G.), 0,249 g (SP.) trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung halten bei 7° 0,257—0,269 g (G.), bei 11° 0,391 g (SP.) trocknes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Lange, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt dann bei 34° (LANGFURTH, *A.* 191, 180).

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Lange, sehr feine Nadeln. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in verdünntem Weingeist. Schmelzp.: 175° (LANGFURTH).

b. Benachbarte Säure v-$C_6H_3Br_2.SO_3H$($SO_3H : Br : Br = 1:2:3$). *Bildung.* Aus benachbarter o-Dinitrobenzolsulfonsäure durch Ueberführung in die o-Diamidosäure und Behandeln der Letzteren mit salpetriger Säure und conc. Bromwasserstoffsäure (SACHSE, *A.* 188, 153). — $K.\bar{A}$. Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,1425 g trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2.Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 127°.

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 215°.

2. **Sulfonsäuren des m-Dibrombenzols.** a. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2(SO_3H) + H_2O$ ($SO_3H : Br : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus zweifach-gebromter m-Amidobenzol-

sulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:3:4:6$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (LANGFURTH, *A.* 191, 184; vgl. BÄSSMANN, *A.* 191, 232). — Feine, zerfließliche Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether. Schmilzt bei 80° unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 110°. Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 180° in H_2SO_4 und m-$C_6H_4Br_2$. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Dünne Blätter oder rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 3,246 Thle. trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (L.), $+ 2H_2O$ (B.). Lange monokline Säulen (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SPIEGELBERG, *A.* 197, 272). 100 g Lösung halten bei 7° 1,1345 Thle. (L.); bei 8° 0,8384 g (SP.) und bei 20,5° 1,0087 Thle. (B.) trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, monokline Säulen. 100 Thle. Lösung von 7° halten 1,253 Thle. trocknes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—79,5°. (B.)
Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 190°.

b. Symmetrische Säure ($SO_3H:Br:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:4:3:5$) (SCHMITT, *A.* 120, 158; LENZ, *A.* 181, 25) oder Dibrom-o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br = 1:2:3:5$) (LIMPRICHT, *A.* 181, 201). Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl (HERZIG, *M.* 2, 192). — Undeutliche Krystalle (LENZ, LIMPRICHT). Nach SCHMITT sollen schöne Nadeln erhalten werden, die $1H_2O$ enthalten und bei 84—86° schmelzen. — Leicht löslich in Alkohol (95%), etwas in Aether. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Lösung von 18° halten 0,2779 Thle. wasserhaltiges Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Lösung bei 18° halten 0,2103 Thle. wasserhaltiges Salz.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Krystalle. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 57,5°.

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 203°. Schwer löslich selbst in heißem Wasser, leicht in Weingeist.

3. **p-Dibrombenzolsulfonsäure** $C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$ ($SO_3H:Br:Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dibrombenzol in rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 117; WOELZ, *A.* 168, 81); aus o-brombenzolsulfonsaurem Silber (BAHLMANN, *A.* 181, 206) oder m-brombenzolsulfonsaurem Silber (LIMPRICHT, *A.* 186, 139) und Brom; aus nitrirter m-Benzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br = 1:2:5$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (THOMAS, *A.* 186, 129); ebenso aus bromirter o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 312) und aus nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:NO_2 = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 321). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in nicht zerfließlichen Säulen. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. Schmilzt unter Wasserverlust bei 98°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 128° — Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bleibt die Säure unverändert. Beim Erhitzen mit conc. HBr auf 250° tritt völlige Spaltung in H_2SO_4 und p-$C_6H_4Br_2$ ein (LIMPRICHT, *B.* 10, 1539).

Salze: BORNS, *A.* 187, 350. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung von 21° halten 5,475 g trocknes Salz (L). — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln oder Blättchen (B.); hält $9H_2O$ (WÖLZ); hält $4H_2O$ (H., W.; LIMPRICHT). 100 g Lösung von 22° halten 5,571 g trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (B.; L.; BAHLMANN, *A.* 186, 313 u. 321). Wasserfrei (W.). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (B.; H., W.; BAHLMANN) und mit $5H_2O$ (B.; Th.). 100 g Lösung von 16° halten 1,0026 g trocknes Salz (B.). — $Pb\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 21° halten 2,493 g trocknes Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 14H_2O$. (W.). — $Ag.\bar{A} + 3H_2O$ (H.; W.); $^1/_2H_2O$ (B.). Spitze Nadeln. 100 g Lösung von 10° halten 1,646 Thle. trocknes Salz (B.).

Chlorid. $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°.

Amid. $C_6H_3Br_2.SO_2NH_2$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 193°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dibrombenzoldisulfonsäuren $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$. 1. m-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Austausch der beiden NO_2-Gruppen gegen Brom (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die Säure ist zerfließlich; ihre Salze krystallisiren nicht. Die Bromatome befinden sich in der Säure in der m-Stellung, weil die entsprechende Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Reduktion in m-Diamidobenzoldisulfonsäure übergeht.

2. p-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus p-Dibrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei längerer Einwirkung in ziemlich hoher Temperatur (BORNS, *A.* 187, 366). — Kleine Säulen. — $K_2.C_6H_2Br_2(SO_3)_2$. Nadeln. — $Ba.C_6H_2Br_2(SO_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Kleine leicht lösliche Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. Monokline Krystalle, schwer löslich in Aether, kaum in Ligroïn. Schmelzp.: 161°.

Amid. $C_6H_2Br_2(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; schmilzt nicht bei 240°.

Tribrombenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_3.SO_3H$.

1. Säure aus symmetrischem Tribrombenzol $C_6H_2Br_3.SO_3H + H_2O$. (SO_3H: Br: Br: Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei 100° (REINKE, *A.* 186, 271; BAESSMANN, *A.* 191, 206); aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_3$ = 1 : 3 : 2 : 4 : 6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KNUTH, *A.* 186, 290; LANGFURTH, *A.* 191, 192) — Große, sechsseitige, rhombische Tafeln. Zerfließlich. Schmilzt bei 95° und nach dem Entwässern bei 145°. Von conc. Salzsäure wird sie bei 140—150° in Schwefelsäure und $C_6H_3Br_3$ zerlegt. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 5° 0,621—0,806 g trocknes Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Quadratische Tafeln oder Schuppen. 100 g Lösung von 4° halten 3,36 g trocknes Salz (B.). Hält $8H_2O$ (K.; L.). 100 g Lösung halten bei 23° 2,135 Thle. (K.), bei 10° 2,096 Thle. (L.) trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Prismen, krystallisirt auch mit $2H_2O$ in dünnen, langgestreckten, vierseitigen Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,237—0,261 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Prismen. Krystallisirt mit $2H_2O$ in würfelförmigen Krystallen. 100 g Lösung von 7° halten 0,354 g trocknes Salz (B.) — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63,5—64°.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen.

Anhydrid (?). $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht zuweilen, statt Tribrombenzolsulfonsäure, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf s-Tribrombenzol (REINKE; BAESSMANN). — Rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (100 g Lösung von 5° halten 0,690 g wasserfreie Substanz. B.). Wird von kaltem Wasser langsam, von Alkalien rasch, in Tribrombenzol übergeführt.

2. Säuren aus unsymmetrischem Tribrombenzol. a. Säure mit symmetrischer Struktur $C_6H_2Br_3.SO_3H + 3H_2O$ (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2$ = 1:5:2:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (REINKE, *A.* 186, 288; KNUTH, *A.* 186, 303). Aus o-Dibromanilinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br_2$ = 1:6:3:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 282). — *Darstellung.* Man erhitzt Dibromamidobenzolsulfonsäure mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit, anhaltend, bis nahe zum Kochen (LANGFURTH, *A.* 191, 188). Feine Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 80° und wasserfrei bei 140°. Wird von conc. HBr bei 200° in Schwefelsäure und a-$C_6H_3Br_3$ gespalten. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g der wässrigen Lösung von 20° halten 1,02 g trocknes Salz (R.); bei 22° 0,7624 g (SPIEGELBERG, *A.* 197, 274, 283). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,111 g wasserfreies Salz (L.); bei 22° 0,0891—0,1039 g (Sp.). Hält $2H_2O$ (R.); $6H_2O$ (K.). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86,5° (L.).

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Kleine Blätter (aus Alkohol). Erweicht bei 225° und schmilzt in hoher Temperatur (bei 223° SPIEGELBERG) unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol.

b. Säure mit unsymmetrischer Struktur (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Aus nitrirter m-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : NO_2 : Br_2$ = 1 : 2 : 3 : 5) durch Austausch von NO_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 38). — $K.\bar{A} + H_2O$. Platte Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. Große Tafeln. Schmelzp.: 86°.

Amid. Weißes Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich bei 225°.

Wahrscheinlich entsteht diese Säure auch aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br_2 : NO_2$ = 1:2:5:3)(?) durch Austausch von NO_2 gegen Br (BORNS, *A.* 187, 364). — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Kleine Nadeln. Bräunt sich bei 200° und schmilzt über 220° unter starker Zersetzung.

3. Säure aus benachbartem Tribrombenzol, mit unsymmetrischer Struktur (SO_3H : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2$ = 1 : 4 : 3 : 5) durch Austausch von NH_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 29). — Strahlig-krystallinische Masse. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Tafeln. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 g Lösung von 20° halten 0,3912 g krystallisirtes

Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln. 100 g der wässrigen Lösung von 18° halten 0,0214 g trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange, flache Prismen. 100 g Lösung von 21° halten 0,0561 g krystallisirtes Salz.

Chlorid. $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 127°.

Amid. $C_6H_2Br_3.SO_2NH_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt: 210°.

Dieselbe Säure (?) erhielt GOSLICH (*A.* 186, 154) aus (a-) o-dibrombenzolsulfonsaurem Silber ($SO_3Ag : Br : Br = 1 : 3 : 4$) und Brom. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 120—121°.

Amid. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 152°.

Zwei Tribrombenzolsulfonsäuren unbekannter Constitution entstehen beim Behandeln von o-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 207). Man trennt sie durch Ueberführen in Chloride und Krystallisiren der Letzteren aus Aether und Ligroïn. — Das 1. Chlorid bildet Nadeln, die bei 56° schmelzen und ein bei 202° schmelzendes Amid geben. — Das 2. Chlorid krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 72° und liefert ein bei 187° schmelzendes Amid.

Tribrombenzoldisulfonsäure $C_6HBr_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* α-Nitrobenzoldisulfonsäure (durch Nitriren von m-Benzolsulfonsäure bereitet) wird zu α-Amidobenzoldisulfonsäure reducirt, Letztere durch Bromiren in ein Dibromderivat verwandelt und in der Dibrom-α-Amidobenzoldisulfonsäure die NH_2-Gruppe gegen Br ausgewechselt (HEINZELMANN, *A.* 188, 183). — $K_2.C_6HBr_3(SO_3)_2$. Kleine Säulen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Tetrabrombenzolsulfonsäuren $C_6HBr_4(SO_3H)$.

1. Säure aus unsymmetrischem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4(SO_3H) + 5H_2O$ ($SO_3H : Br_4 = 1:2:4:5:6$). *Bildung.* a-Tetrabrombenzol verbindet sich sehr langsam bei 100° mit rauchender Schwefelsäure. (BAESSMANN, *A.* 191, 223); aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (BECKURTS, *A.* 181, 216; LANGFURTH, *A.* 191, 199); aus nitrirter s-Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br_3 : NO_2 = 1:2:4:6:3$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (KNUTH, *A.* 186, 299; BÄSSMANN). — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit conc. HBr bei 150° in Schwefelsäure und a-Tetrabrombenzol. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen (BECKURTS); lange Nadeln (BÄSSMANN). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Nadeln und Prismen. 100 g wässriger Lösung von 6° halten 0,628 g Salz (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3° halten 0,534 g (L.) und bei 21° 0,5911 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen und kurze Nadeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,263 g (L.); bei 11° 0,1310 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Prismen oder sechsseitige Tafeln (BSSM.). Hält $4H_2O$ (BCK). 100 g Lösung von 11° halten 0,8837 g wasserfreies Salz (BCK.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$. Lange Nadeln, leichter löslich als das neutrale Salz. Die wässrige Lösung wird von CO_2 nicht gefällt (BSSM.). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ (?) (BCK).

Chlorid. $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5°.

Amid. $C_6HBr_4.SO_2NH_2$. Schweres Pulver. Wenig löslich in kochendem Wasser. Schmilzt über 240° unter Zersetzung.

2. Säure aus benachbartem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4(SO_3H) + 2H_2O$ ($SO_3H:Br:Br:Br:Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Aus nitrirter v-Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br_3 = 1:2:3:4:5$) durch Austausch von NO_2 gegen Brom (LENZ, *A.* 181, 45). Aus (a-)Tribromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 292). — Blättchen. Schmelzp.: 168—169° (SP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist.

$NH_4.\bar{A}$. 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,9407 g Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,1933 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 g Lösung von 11° halten 0,1584 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Nadeln. 100 g Lösung von 10,5° halten 0,0204 g wasserfreies Salz (SP.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,0484 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ oder $+ 1H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1462 g wasserfreies Salz (SP.)

Chlorid. $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Sehr kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 120°.

Amid. $C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Krystallinisches Pulver. Bräunt sich bei 240°. Leicht löslich in Weingeist (SP.).

Pentabrombenzolsulfonsäure $C_6Br_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus nitrirter Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H.Br.NO_2.BrBrBr$) (BECKURTS, *A.* 181, 226; LANGFURTH, *A.* 191, 205) oder aus der isomeren Säure ($SO_3H.NO_2.BrBrBrBr$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (SPIEGELBERG, HEINZELMANN, *A.* 197, 306). — Feine Blättchen und Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei etwa 190° (SP., H.). Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält ${}^1/_2H_2O$ (SP., H.). 100 g wässriger Lösung von 10° halten 0,545 g wasserfreie Säure (B.).

$NH_4.\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blätter. Krystallisirt auch wasserfrei in Nadeln und Tafeln (SP., H.). 100 g Lösung von 10,5° halten 0,1158 g wasserfreies

Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 14° halten 0,773 g trocknes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 13° halten 0,0088 g wasserfreies Salz (SP., H.). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Warzen oder Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Chlorid. $C_6Br_5.SO_2Cl$. Lange, schiefe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153—154° (SP., H.).

Amid. $C_6Br_5.SO_2NH_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schwärzt sich bei 245—250°, ohne zu schmelzen.

Jodbenzolsulfonsäuren $C_6H_4J.SO_3H$.

1. o-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (BAHLMANN, *A.* 186, 325). — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. $C_6H_4J.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 51°.

Amid. $C_6H_4J.SO_2NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 170°. In Wasser sehr schwer löslich.

2. p-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Jodbenzol und rauchender Schwefelsäure (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588); aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LENZ, *B.* 10, 1135). — Zerfließliche Nadeln. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Mikroskopische, rhombische Platten. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. $C_6H_4J.SO_2Cl$. Große Platten (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°.

Amid. $C_6H_4J.SO_2NH_2$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmelzp.: 183°.

Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure entsteht die Metasäure in überwiegender Menge, die beiden anderen Säuren in sehr kleinen Quantitäten. Beim Nitriren der Benzolsulfonsäure entsteht zwar auch vorwiegend die m-Säure, die isomeren Säuren aber doch in etwas größerer Menge (LIMPRICHT, *A.* 177, 60). — *Darstellung.* Man mischt 200 g Benzol mit 300 ccm rauchender Schwefelsäure, hebt nach 1—2 Stunden das unverbundene Benzol ab und giebt tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu. Findet keine Einwirkung mehr statt, so fällt man mit viel Wasser, gießt vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol ab und sättigt mit Kalkmilch. Die Lösung des Calciumsalzes fällt man mit Schwefelsäure und Weingeist und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man trennt die drei Säuren durch fraktionirtes Krystallisiren der Baryumsalze. Besser jedoch ist es, die ersten Krystallisationen des Calciumsalzes mit K_2CO_3 zu zerlegen und das trockene Kaliumsalz mit dem gleichen Gewicht PCl_5 zu zerlegen. Man wäscht mit Wasser, löst das rohe Chlorid in Aether und destillirt, nach dem Entwässern über $CaCl_2$, einen Theil des Letzteren ab. Es krystallisirt das Chlorid der m-Säure, das man mit conc. Ammoniak übergießt. Hierbei wird das Amid der m-Säure erhalten, welches man durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° im Rohr spaltet. Die späteren Krystallisationen des Calciumsalzes werden ebenso in Amide verwandelt und Letztere aus Wasser krystallisirt. Erst scheidet sich das am schwersten lösliche Amid der o-Säure aus, dann folgt das Amid der m-Säure und zuletzt das Amid der p-Säure, welches in Wasser am leichtesten löslich ist. Man zerlegt die Amide mit HCl im Rohre bei 150° (LIMPRICHT).

Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefern die Nitrobenzolsulfonsäuren erst Azobenzoldisulfonsäuren und dann Hydrazobenzolsulfonsäuren.

1. o-Nitrobenzolsulfonsäure. Die Salze sind sehr leicht löslich. Reduktionsmittel führen die Säure in o-Amidobenzolsulfonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $K\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ist das am schwersten lösliche Salz der o-Säure. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Große, vierseitige Tafeln.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Weiße Prismen. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 67°.

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 186°.

2. m-Nitrobenzolsulfonsäure. Die freie Säure bildet große, flache, zerfließliche Blätter. Sie wird von rauchender Salpetersäure beim Kochen nicht angegriffen. — Salze: LIMPRICHT; vrgl. ROSE, *Z.* 1871, 234. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 7° 1,696—1,976 g. Salz. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 5,5—7° 6,376 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 2,072—2,100 g wasserfreies Salz. 1000 Thle. Wasser lösen bei 21° 43,1—43,7 Thle. wasserfreies Salz (MEYER, STÜBER, *A.* 193, 164). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 10° 4,276 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (?) (L.). Hält $4H_2O$ (ROSE). — Auf eine wässrige Lösung des Silbersalzes ist Brom ohne Wirkung.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 60,5°. Wird von Zinn und Salzsäure in die Verbindung $C_6H_4(NH_2).SH.HCl$ übergeführt (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* (2) 2, 223).

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 161°. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in m-Amidobenzolsulfonsäureamid übergeführt.

3. p-Nitrobenzolsulfonsäure. Salze: LIMPRICHT. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. Blätter. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 8,572 g Salz. — K.Ā. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 3,728 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aus feinen, glimmerartigen Blättchen bestehende Warzen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 6° 4,616 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 5,5° 11,792 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Rothes Öl.

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 131°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Nitrobenzoldisulfonsäuren $C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der m-Benzoldisulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Nitrobenzoldisulfonsäuren (HEINZELMANN, *A.* 188, 160). Man neutralisirt mit Baryt und erhält zunächst Nadeln des Baryumsalzes der α-Säure und dann Warzen des Salzes der β-Säure.

1. α-Säure. Symmetrische m-Säure ($SO_3H : SO_3H : NO_2 = (1:3:5)$(?)). Zerfliefsliche Nadeln. Hält Krystallwasser. Die neutralen Salze sind leicht löslich; saure Salze konnten nicht erhalten werden. — $(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Säulen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit 4 und mit $6H_2O$; — $Ba.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 + Ba(HO)_2 + 15H_2O$. Entsteht aus dem neutralen Salz auf Zusatz von Ätzbaryt (HEINZELMANN, *A.* 190, 222). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser; — $Pb.\bar{A} + PbO + 2\frac{1}{2} H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des neutralen Salzes mit Bleiessig (*A.* 190, 223). — Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā.

Chlorid $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz, PCl_5 und $POCl_3$ bei 120°. — Schmelzp.: 96°. Aus der Lösung in Toluol krystallisirt eine wenig beständige Verbindung $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2.C_7H_8$.

Amid $C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen. Schmelzp.: 242°.

2. (a)-m-Säure ($SO_3H : SO_3H : NO_2 = 1:3:4$). Die freie Säure bildet einen Syrup. Ihre Salze sind viel leichter löslich als jene der α-Säure.

$(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$(?). — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Braunes Oel; giebt mit Ammoniak ein braunes, in Wasser unlösliches Harz.

3. Säure aus Dinitrobenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man reducirt $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H_2)_2$ durch Schwefelammonium zu Nitranilindisulfonsäure und behandelt Letztere mit Aethylnitrit (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die Säure krystallisirt nicht. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Dinitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3(NO_2)_2(SO_3H)$. 1. o-Dinitrobenzolsulfonsäure *Bildung.* m-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit (dem gleichen Volumen) rauchender Schwefelsäure und (dem 3 fachen Volumen) höchst concentrirter Salpetersäure 14—16 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Man verjagt die überschüssige Salpetersäure und bindet an Baryt. In den Mutterlaugen des Baryumsalzes ist das Salz einer isomeren Säure enthalten (LIMPRICHT, *B.* 9, 554; SACHSE, *A.* 188, 144). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle. — $(NH_4).C_6H_3(NO_2)_2(SO_3)$. Blättchen und Tafeln. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, Säulen, in Wasser leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2(SO_2Cl)$. Warzen. Schmelzp.: 89° (S.).

Amid $C_6H_3(NO_2)_2(SO_2NH_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 238° (S.).

2. m-Dinitrobenzolsulfonsäure. *Bildung.* m-Dinitrobenzol verbindet sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT).

Dinitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei sehr langem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäure und höchst conc. Salpetersäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die freie Säure ist krystallinisch; ihre Salze sind leicht löslich.

$Na_2.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2 + 3H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$.

Chlorid $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Schiefe, vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Amid $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2NH_2)_2$. Lange Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Bromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br(NO_2)SO_3H$. 1. Nitrirte o-Brombenzolsulfonsäuren. Beim Erwärmen von o-Brombenzolsulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure entsteht die α-Bromnitrosulfonsäure, neben sehr wenig der β-Säure. Man bindet an Baryum und erhält zunächst das Baryumsalz der α-Säure in Nadeln (BAHLMANN, *A.* 186, 315).

α-Säure $C_6H_3Br(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O(SO_3H:Br:NO_2 = 1:2:5)$ Schwachgelbe, grofse, flache Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 130—135°. Durch Reduktion geht die Säure in m-Amidobenzolsulfonsäure über. Beim Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom resultirt die Sulfonsäure des p-Dibrombenzols. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 16° 0,527 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Grofse rhombische Tafeln. Schmelzp.: 92°.

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205°.

β-Säure — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 8° 0,156 g Salz.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 97°.

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 215°.

2. Säure aus p-Bromnitrobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 120° (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Schiefwinklige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2H_2O$. — Vielleicht ist diese Säure identisch mit nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure (α-Säure).

3. Nitrirte m-Brombenzolsulfonsäure $(SO_3H:Br:NO_2 = 1:3:6)$. *Darstellung.* Durch Eintragen von m-brombenzolsulfonsaurem Baryum (BERNDSEN, *A.* 177, 95) oder der freien Säure (THOMAS, *A.* 186, 124) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — Die freie Säure ist krystallinisch. Sie wird durch Reduktionsmittel in o-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. Ersetzt man darin die Nitrogruppe durch Brom, so resultirt die Sulfonsäure des p-Dibrombenzols. Beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht Amidonitrobenzolsulfonsäure, neben etwas p-Bromnitrobenzol (T.). — $NH_4.\bar{A}$. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 0,894—0,924 g Salz (B.). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine rhombische Prismen. 100 ccm der Lösung halten bei 7° 2,272—2,421 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Flache Säulen. Schmelzp.: 83° (T.).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 160—170°.

4. p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure $(SO_3H:NO_2:Br = 1:3:4)$. *Bildung.* Durch Eintragen von fein zerriebenem p-brombenzolsulfonsaurem Baryum in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GOSLICH, *A.* 180, 98; vergl. FRICKE, *J. pr.* [2] 2, 225). Aus o-Bromnitrobenzol und $H_2S_2O_7$ (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559; ANDREWS, *B.* 13, 2127). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Brombenzol in einem Gemisch von 1 Thle. H_2SO_4 und 1 Thle. krystallisirter Pyroschwefelsäure, giebt 2 Thle. $Ba(NO_3)_2$ hinzu, verdunstet im Wasserbade und sättigt dann mit $BaCO_3$ (ANDREWS).

Die Säure wird von Schwefelammonium zu Bromamidobenzolsulfonsäure reducirt und Letztere geht beim Erhitzen mit HJ auf 120° in m-Amidobenzolsulfonsäure über.

Salze: GOSLICH; ANDREWS. — $NH_4.C_6H_3Br(NO_2)(SO_3)$. 100 ccm wässriger Lösung von 9° halten 5,63 g Salz. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Amidonitrobenzolsulfonsäure (G.). — $K.\bar{A}$. Blättchen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 8,75° 1,006 g Salz (G.); bei 15° 0,981 Thle. Salz (A.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 8,75° 4,49 g wasserfreies Salz (G.). Hält $2H_2O$ (AUGUSTIN, POST). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm Lösung halten bei 9° 1,44 g wasserfreies Salz (G.). Hält $1H_2O$; 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 15° 1,682 Thle. wasserfreies Salz (A.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ Nadeln (A.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 9^1/_2H_2O$. Hell smaragdgrüne Nadeln (charakteristisch) (A.).

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 56—57° (G.). Erweicht zwischen 40—50° (A.).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 177° (G.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (A.).

Bromnitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). Durch Schwefelammonium wird daraus zunächst Nitroamidobenzoldisulfonsäure dargestellt und in Letzterer NH_2 gegen Brom ausgetauscht. — Die freie Säure bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, rhombische Tafeln. Das NH_4-, Ba- und Pb-Salz krystallisiren nicht.

Dibromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_2(NO_2)(SO_3H)$.

1. Nitrirte o-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H : Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Dibrombenzolsulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure (GOSLICH, *A.* 186, 152). — Krystallinische Masse. Geht bei der Reduktion über in (a-)o-Dibromanilinsulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — $NH_4.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$, Mikroskopische Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in langen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 7° 0,83—0,92 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,81 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—99°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

2. Unsymmetrische a-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen der Säure ($SO_3H : Br_2 = 1 : 2 : 4$) mit höchst conc. Salpetersäure (BAESSMANN, *A.* 191, 235). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln und Prismen. Sie enthält Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt oberhalb 200° unzersetzt. Durch Reduktionsmittel wird sie in die Dibromamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2 = 1 : 5 : 2 : 4$) übergeführt. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 22° 1,370 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Klinorhombische Prismen. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Quadratische Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 115,5°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

3. (s-)m-Dibrom-o-Nitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der symmetrischen m-Dibrombenzolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A.* 181, 32). — Die Constitution der Säure ergiebt sich daraus, dass bei der Reduktion eine von der Dibromsulfanilsäure ($SO_3 : NH_2 : Br = 1 : 4 : 3 : 5$) verschiedene Säure gebildet wird. Sie kann daher nur die obige Constitution besitzen. — Die freie Säure krystallisirt in wasserhaltigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und leicht in Weingeist oder Aether lösen. — $NH_4.\bar{A}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° entsteht ein Salz $NH_4.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)(SO_3)$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 1,0764 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in Rhomboëdern und mit $4H_2O$ in Tafeln. 100 g Lösung halten bei 20° 0,7244 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1182 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Tafeln. Schmelzp.: 118—121°.

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Mikroskopische Krystalldrusen. Schwärzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

4. p-Dibromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_2(NO_2)(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Dibrombenzolsulfonsäure mit conc. Salpetersäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 121; BORNS, *A.* 187, 358). — Die freie Säure bildet kleine, sehr hygroskopische Prismen. Schwärzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $NH_4.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$ (?) (H., W.). Hält $1H_2O$ (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Säulen (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit 6 und $9H_2O$ (B.). — $Sr.\bar{A}_2$ (H., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (H., W.). Hält $3H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 9,35 g wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (H., W.).

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Dickes Oel, in welchem einige Krystalle eingebettet sind (B.).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2NH_2$. Kleine Säulen. Schmelzp.: 178°.

Tribromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H)$.

1. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H) + 3H_2O$ ($SO_3H : Br : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5 : 3$). *Bildung.* Beim Erwärmen von (a-)Tribrombenzol-(s-)Sulfonsäure mit höchst conc. Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 284). — Schiefrhombische Säulen. Schmilzt wasserhaltig bei 125° und wasserfrei bei 140—141°. Beim Austausch von NO_2 gegen Br entsteht (v-)Tetrabrombenzol-Sulfonsäure.

$NH_4.\bar{A}$. Nadeln. 100 g wässriger Lösung von 6,5° halten 1,6547 g Salz. — $K.\bar{A}$. Blätter. 100 g Lösung von 8° halten 1,1738 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 8° halten 1,912 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 9° halten 0,6686 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 7° halten 0,8459 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 7° halten 0,4536 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 143°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2NH_2$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Bräunt sich bei 250°.

2. Derivat des symmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O$ (SO_3H : Br : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3). *Bildung*. Die Sulfonsäure des s-Tribrombenzols wird mit conc. Salpetersäure erwärmt (LANGFURTH, *A*. 191, 196; BÄSSMANN, *A*. 191, 215; vrgl. KNUTH, *A*. 186, 296; REINKE, *A*. 186, 278). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen, monoklinen Prismen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 202°. Mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt sie in H_2SO_4 und $C_6H_2Br_3(NO_2)$ (Schmelzp.: 125°).

K.Ā. Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 5° 0,657—0,754 g (B.), bei 11° = 1,286—1,318 g (L.) Salz. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. 100 g Lösung halten bei 3° 0,209 g (B.), bei 12° 0,266—0,323 g (L.) wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$ + $9H_2O$. 100 g Lösung halten bei 4° 0,831 g (B.), bei 10° 0,857—0,920 g (L.) wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$.PbO + 6 (oder + 7) H_2O (B.).

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 143—145°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Nadeln. Sintert bei 175—182° zusammen. Zersetzt sich beim Schmelzen.

3. Sulfonsäure des benachbarten Tribrombenzol ($SO_3H:Br_3:NO_2$ = 1:3:4:5:6). *Bildung*. Beim Eintragen des Baryumsalzes der Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_3$ = 1:3:4:5) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A*. 181, 40). — Die freie Säure bildet nicht hygroskopische Blättchen. — NH_4.Ā + H_2O. — K.Ā + H_2O. 100 g Lösung halten bei 18° 0,164 g krystallisirtes Salz. — Ca.$Ā_2$ + $3H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 1,0432 g krystallisirtes Salz. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung halten bei 18° 0,0744 g krystallisirtes Salz. — Pb.$Ā_2$ + H_2O. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1408 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 116°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2NH_2$. Pulver. Schmelzp.: 202°.

Tribromdinitrobenzolsulfonsäure $C_6Br_3(NO_2)_2(SO_3H) + 3H_2O$($SO_3H$.Br.$NO_2$.Br NO_2.Br). *Bildung*. Beim Kochen der Sulfonsäure des symmetrischen Tribrombenzols mit höchst conc. Salpetersäure (BÄSSMANN, *A*. 191, 239). — Lange orthorhombische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter 100°; im wasserfreien Zustande bei 216° unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 230° tritt Spaltung in H_2SO_4 und Tribromdinitrobenzol ein. Schwefelammonium wirkt nicht auf die Säure, mit Zinn und Salzsäure erhält man aber Bromdiamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br:NH_2$ = 1:3:4:5).

NH_4.Ā + H_2O. — K.Ā + H_2O. 100 g wässriger Lösung halten bei 23° 0,4143 g wasserfreies Salz. — Ca.$Ā_2$ + $7^1/_2H_2O$. — Ba.Ā + $9H_2O$. Blätter. 100 g Lösung halten bei 22° 0,862 g wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$ + $9H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,9543 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Sechsseitige rhombische Tafeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Amid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung.

Tetrabromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6Br_4(NO_2)SO_3H$. 1. Säure des unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2)(SO_3H) + 4H_2O$($SO_3H$.BrBrBr.$NO_2$.Br). *Bildung*. Beim Erhitzen der Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_4$ = 1:2:3:4:6) mit conc. Salpetersäure (LANGFURTH, *A*. 191, 202). — Krystallisirt aus conc. Salzsäure in Blättern. Beim Erhitzen mit dieser Säure auf 200° zerfällt sie in H_2SO_4 und Tetrabromnitrobenzol (Schmelzp.: 96°). Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromamidobenzol- und dann zu Dibromamidobenzolsulfonsäure reducirt. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $9H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 16° 0,103 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 147,5°.

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2NH_2$. Krystallpulver.

2. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2)(SO_3H) + H_2O$($SO_3H$.$NO_2$.BrBrBrBr). *Bildung*. Beim Erwärmen der Sulfonsäure des v-Tetrabrombenzols mit höchst concentrirter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A*. 197, 297). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure in feinen Blättchen gefällt. Schmilzt (wasserfrei) bei 171—173°. — NH_4.Ā. Blättchen. 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,4567 g Salz. — K.Ā + H_2O. 100 g Lösung von 11° halten 0,1738 g wasserfreies Salz. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. 100 g Lösung von 13° halten 2,7537 g wasserfreies Salz. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Prismen oder (+ $9H_2O$) Nadeln. 100 g Lösung von 12° halten 0,2168 g wasserfreies Salz. — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,0424 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172—173°.

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2NH_2$. Mikroskopische Blättchen. Bräunt sich bei 260°.

2. Sulfonsäuren des Toluols C_7H_8.

Toluolsulfonsäuren $C_7H_7(SO_3H) = CH_3.C_6H_4.SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Säure, neben wenig o-Säure (ENGEL-

HARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 617). Lässt man in siedendes Toluol allmählich conc. Schwefelsäure einfliefsen, so wird nur p-Säure gebildet (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1167). Hat man Toluol unter Erwärmen in rauchender Schwefelsäure gelöst, so entfernt man durch Kalk die meiste Schwefelsäure, fällt den Rest mit Aetzbaryt, leitet CO_2 in die Lösung und versetzt mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiren zunächst Prismen des p-Salzes (E., L.). Den Rest der Kalisalze zerlegt man mit PCl_5 und scheidet aus dem Gemenge der Chloride durch Abkühlen auf — 15° und Absaugen möglichst alles festes p-Toluolsulfonsäurechlorid ab. — Nach FAHLBERG (*B.* 12, 1048) entsteht aus Toluol und Schwefelsäure keine m-Toluolsulfonsäure. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorid SO_3HCl auf Toluol entstehen alle 3 Toluolsulfonsäuren. Zu ihrer Trennung übergiefst man allmählich, unter Abkühlen auf 10°, je 150—200 g SO_3HCl mit 60—80 g Toluol. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und die abgeschiedenen Sulfonsäurechloride filtrirt. Durch Abkühlen der Letzteren auf — 20° scheidet man p-Sulfonsäurechlorid ab, die davon abgesogenen flüssigen Chloride werden durch NH_3 in Amide übergeführt und letztere durch Alkohol getrennt. — Die von den Sulfonchloriden getrennte saure Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ und dann mit K_2CO_3 behandelt und aus den Kalisalzen Amide dargestellt (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1848).

1. o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure. — Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (TERRY, *A.* 169, 27); aus p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen H (JENSSEN, *A.* 172, 235). Durch Behandeln des Diazoderivates von o-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *Bl.* 12, 1348). — Die freie Säure bildet grofsblättrige Krystalle. Hält $2H_2O$ (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Salicylsäure. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium wird das Nitril der o-Toluylsäure gebildet (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 242). — $NH_4.\bar{A}$ (CL., W.). — $Na\bar{A} + H_2O$ (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Monokline Tafeln (T.) — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist. 1 Thl. Salz löst sich in 26 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol (T.). Hält $1H_2O$; in Wasser schwer löslich (CL., W.) — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Cu.A_2 + 4H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oelig.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Oktaëder (aus Weingeist); tetragonale Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 756). Schmelzp.: 153—154°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. 1 Thl. löst sich in 958 Thln. Wasser von 9° und in 28 Thln. Alkohol von 5° (CLAESSON, WALLIN).

2. m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure (?). — Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *A.* 169, 47); aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 202) und aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 297) durch Austausch von NH_2 gegen H. — Durch Behandeln eines m-Toluidindiazosalzes mit SO_2 (MÜLLER, *B* 12, 1348). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in zerfliefslichen, sehr dünnen Krystallschuppen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). — $NH_4.\bar{A}$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + 1/2H_2O$ (M.). — $K.\bar{A} + 1/2H_2O$. Blätter (M.). Hält $1H_2O$ (CL., W.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. Ist in kaltem Alkohol löslicher als in heifsem (M.). Hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $1H_2O$; 1 Thl. Salz löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (PCHM.). Hält $2H_2O$ (M., PAGEL); hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oel.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 104° (PAGEL); 107° (MÜLLER); 107—108° (CLAESSON, WALLIN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich in 248 Thln. Wasser von 9° in 5,7 Thln. Alkohol bei 5° (CL., W.).

3. p-Toluolsulfonsäure. Die freie Säure krystallisirt mit $4H_2O$ in Blättchen oder Prismen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali werden p-Kresol und p-Oxybenzoësäure gebildet. — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium resultirt p-Toluylsäure (REMSEN, *B.* 8, 1412).

$NH_4.C_7H_7SO_3$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Rektanguläre Tafeln (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln und Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Tafeln (CL., W.). $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline (?) Prismen (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, haarfeine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 12° in 4,8 Thln. Wasser (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz

der o-Säure. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}_2$. Lange Tafeln (CL., W.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7SO_3$. Aus dem Chlorid (JAWORSKY, *Z.* 1865, 221) oder Bromid (OTTO, *A.* 142, 100) und Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 32—33°.

Chlorid $C_7H_7SO_2.Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Wird sehr schwer von Wasser zerlegt.

Bromid $C_7H_7SO_2.Br$. *Bildung.* Aus Toluolsulfinsäure $C_7H_7.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 142, 98). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 96°.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 137°. Verhält sich wie eine Säure. Verdunstet man eine Lösung desselben in (1 Mol.) Aetzkali zur Trockne, so entzieht Alkohol dem Rückstande Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.NHK + H_2O$ (WOLKOW). — Löslich in 515 Thln. Wasser bei 9° und in 13, 5 Thln Alkohol bei 5° (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1853).

Succinyl-p-Toluolsulfonsäureamid $C_{11}H_{11}NSO_4 = C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Chlorsuccinyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 580). — Vierseitige Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in Aether. Löst sich in Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge der Säuren $C_7H_7SO_2.N_2.C_4H_4O_2.H_3$ und $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.H_2$, von denen sich nur die erstere in kochendem Wasser löst.

Säure $C_7H_7.SO_2.N_2.C_4H_4O_2.H_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Schmelzp.: 180°. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. — $C_7H_7SO_2.N_2(C_4H_4O_2)AgH_2 + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser.

Säure $(C_7H_7SO_2)_2N_2(C_4H_4O_2)H_2$. Unlöslich in siedendem Wasser, krystallisirt aus heifsem Alkohol in flachen Nadeln. Die Lösung in NH_3 giebt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ Niederschläge von $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.Ba$, resp. $(C_7H_7SO_2)_2.N_2.C_4H_4O_2.Ag_2$.

Säure $(C_7H_7SO_2).N(C_4H_4O_2)H.(OH)$. Kocht man das Rohprodukt der Einwirkung von Chlorsuccinyl auf p-Toluolsulfosäureamid mit Wasser aus, so bleibt die zweibasische Säure ungelöst, während die Säure $C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2.H_2O$ in Lösung geht (WOLKOW). Diese bildet flache Nadeln, zerlegt kohlensaure Salze und giebt, nach dem Neutralisiren durch Natron, mit Silberlösung einen Niederschlag $(C_7H_7SO_2).N.C_4H_4O_2.Ag_2O$.

4. **Benzylsulfonsäure** $C_6H_5.CH_2.SO_3H$. Die Benzylsulfonsäure unterscheidet sich von den isomeren Toluolsulfonsäuren dadurch, dafs in ihr die Sulfurylgruppe SO_3H in der Seitenkette befindlich ist. Sie entspricht vollkommen den Sulfonsäuren der Fettreihe. Wie jene entsteht sie bei der Oxydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 688). Leichter gewinnt man sie durch Kochen von Chlorbenzyl mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 50). Man reinigt das Kaliumsalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Die freie Säure bildet sehr hygroskopische Krystalle. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen Benzylchlorid, $SOCl_2$ und $POCl_3$; beim Erhitzen desselben mit KCy wird Cyanbenzyl $C_6H_5.CH_2CN$ erhalten (BARBAGLIA, *B.* 5, 270). — Salze: BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Rhombische Säulen. $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallblätter. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallschuppen.

Toluoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_6 = CH_3.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure (a-Toluol-m-Disulfonsäure) $(CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON, *B.* 5, 1085), und zwar sowohl von p- als auch von o-Toluolsulfonsäure (CLAESSON, BERG, *B.* 13, 1170); aus Toluol und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (GNEHM, FORRER, *B.* 10, 542); beim Einleiten von Toluoldampf in auf 240° erhitzte gewöhnliche Schwefelsäure (GNEHM, *B.* 10, 1276). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit conc. oder rauchender Schwefelsäure (FAHLBERG, *B.* 12, 1052). — Die freie Säure ist dickflüssig. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali entstehen Isorcin und Salicylsäure. Chromsäuregemisch oxydirt langsam zu Benzoëdisulfonsäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)_2$ (H.).

$(NH_4)_2.C_7H_6(SO_3)_2 + H_2O$. Sechsflächige Prismen oder Tafeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallkrusten. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt schwer. 1 Thl. Salz wird bei 17° von 1,33 Thln. Wasser gelöst (H.). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von den Toluolmonosulfonsäuren. Reinigen des Disulfonsäuresalzes durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol).

Chlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Amid $C_6H_3(CH_3).(SO_2.NH_2)_2$. Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Wasser. Sehr leicht löslich in Ammoniak (FAHLBERG). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Disulfaminbenzoësäure; leitet man während dieser Oxydation CO_2 ein, so wird keine Disulfaminsäure gebildet, sondern Disulfobenzoësäure. Diese Säure entsteht auch, obwohl schwieriger, bei der Oxydation des Toluoldisulfonsäureamids mit Chromsäuregemisch (FAHLBERG, *Am.* 2, 192).

2. *β*-Säure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der *α*-Säure, beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON).

Ba.Ā + H_2O. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 11,66 Thl. Wasser.

Chlorid $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Krystalle, weniger leicht löslich in Aether als das *α*-Chlorid. Schmelzp.: 94°.

Amid $C_7H_6(SO_2.NH_2)_2$. In Wasser weniger löslich als *α*-Amid. Schmelzp.: 216°.

3. *γ*-Säure. *Bildung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang ein Gemenge von je 10 g Toluol, 1 g P_2O_5 und 2 g Vitriolöl auf 230° (SENHOFER, *A.* 164, 126). — Die freie Säure ist krystallinisch, fängt aber bereits bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Salicylsäure und Isorcin. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium wird Isoxylidinsäure $C_9H_8O_4$ gebildet.

K_2.Ā + H_2O. Kurze Prismen. Unlöslich in starkem Alkohol. — Ba.Ā + $3^1/_2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als amorpher Niederschlag erhalten. — Cd.Ā. Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag_2.Ā + $2H_2O$.

Toluoltrisulfonsäure $C_7H_8S_3O_9 + 6H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. *α*-toluoldisulfonsaures Kalium mit 3 Mol. SO_3.HCl allmählich auf 240°, stellt aus der gebildeten Säure erst ein Baryum-, dann das Kaliumsalz dar und zerlegt dieses durch PCl_5. Das erhaltene Chlorid wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und endlich durch Erhitzen mit 12 Thln. Wasser auf 130—140° zerlegt (CLAESSON, *B.* 14, 307). — Lange, feine Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ und schmilzt dann bei 145°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3.C_7H_5S_3O_9 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 14H_2O$. Krystalle, in Wasser leicht löslich. — $Pb_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Chlorid $C_7H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153°. Sehr schwer löslich in siedendem Aether.

Amid $C_7H_5(SO_2.NH_2)_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Ammoniak.

Chlortoluolsulfonsäuren $C_7H_7ClSO_3 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_3H$.

1. o-Chlortoluol-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Chlortoluol und rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790). — Von Natriumamalgam wird die Säure in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. — NH_4.Ā + H_2O. — Na.Ā + $^1/_2H_2O$. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Blättchen. — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Cu.Ā + $^1/_2H_2O$. Reguläre, blaue Krystalle (charakteristisch).

2. Sulfonsäuren des p-Chlortoluols. Beim Lösen von p-Chlortoluol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (*α* und *β*), die man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der *α*-Säure in Blättern (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362).

α-Säure. Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln. Beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit 2 Thln. Aetzkali werden Orcin $C_7H_6(OH)_2$, Salicylsäure, neben wenig p-Oxybenzoësäure, und Kresol $C_7H_7(OH)$ gebildet.

$K.C_7H_6ClSO_3 + ^1/_2H_2O$. Blättchen. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Längliche rhombische Blättchen. 1 Thl. Salz löst sich in 175 Thln. Wasser von 16,5°. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — Cd.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln.

Ganz abweichend sind die Angaben von HÜBNER und MAJERT (*B.* 6, 793) über die Salze der *α*- (und *β*-)Säure. — Na.Ā + $5H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 7 Thln. Wasser von 14,5°. ENGELBRECHT (*B.* 7, 796) giebt die Formel Ba.$Ā_2$ + $7H_2O$ und hat aufserdem die Salze Pb.$Ā_2$ + $6H_2O$ und Cu.$Ā_2$ + $10H_2O$ dargestellt.

β-Säure. Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. Kleine Krystallkörner. 1 Thl. Salz löst sich in 51,5 Thln. Wasser von 16° (VOGT, HENNINGER). — HÜBNER und MAJERT beobachteten folgende Salze. K.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$ + $6H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Grofse Tafeln. In Gegenwart geringer Verunreinigungen krystallisirt das Salz in Warzen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 14,5°. — Pb.$Ā_2$ + $8H_2O$. — Cu.$Ā_2$ + $7H_2O$.

Da diese Säure auch aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht (JENSSEN, *A.* 172, 239), so ist sie p-Chlortoluol-o-Sulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : Cl = 1 : 2 : 4$).

3. p-Chlorbenzylsulfonsäure $p\text{-}C_6H_4Cl.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 56). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoësäure und Salicylsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 372).

Salze: JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 159. — Na.Ā. Grofse, trikline Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., W.). — K.Ā + H_2O. Blättchen (aus Alkohol). Wasserfrei (J., W.). In kaltem Wasser ziemlich löslich; in Alkohol löslicher als das Natriumsalz (V., H.). — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$ und + $7H_2O$ (J., W.). — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Hält $2H_2O$ (J., W.). Büschelförmig vereinigte Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + H_2O (J., W.); — OH.Pb.Ā + H_2O (B.). Beim Kochen der

freien Säure mit $Pb(OH)_2$. — Schuppen (B.). Hält $2H_2O$ (J., W.); — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$ (J., W.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (J., W.).

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, WHITE). Löslich in Alkohol und Aether.

Bromtoluolsulfonsäuren $C_7H_7BrSO_3 = CH_3.C_6H_3Br.SO_3H$.

1. Sulfonsäuren des o-Bromtoluols. a. Säure aus o-Bromtoluol. o-Bromtoluol giebt beim Lösen in rauchender Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure. Diese wird durch Chromsäuregemisch in Brombenzoësulfonsäure übergeführt. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr m-Toluolsulfonsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 31). Aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (PECHMANN, *A.* 173, 212).

$Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Löslich in ungefähr 60 Thln. Wasser von 14°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (H., P.). Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (P.) Rhomboïdale Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 288 Thln. Wasser bei 14°. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$ (H., P.). Hält $3H_2O$ (PECHMANN). 1 Thl. Salz löst sich in 192 Thln. Wasser von 18°.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 52—53°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133—134°.

b. Säure aus o-Toluidin ($CH_3 : Br : SO_3H = 1:2:5$). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° entsteht eine Toluidinsulfonsäure, aus welcher durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom eine Bromtoluolsulfonsäure entsteht (GERVER, *A.* 169, 384).

$Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 8,887 Thle. des krystallisirten Salzes.

Das **Chlorid** ist ein Syrup. Das **Amid** $C_7H_6Br.SO_2NH_2$ schmilzt bei 156—157°.

PAGEL (*A.* 176, 294) kam bei Wiederholung von GERVER's Versuchen zu ganz anderen Resultaten. Die freie Bromtoluolsulfonsäure krystallisirte in Blättchen; durch Natriumamalgam wurde sie in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure von HÜBNER und POST. Dafür spricht auch die Natur der von PAGEL aus seiner Säure erhaltenen Bromnitrotoluolsulfonsäure.

$K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 84 Thln. Wasser von 25°. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 53°.

Amid. Schmelzp.: 134—137°.

Dieselben Resultate, wie PAGEL, erhielten NEVILLE und WINTHER (*B.* 13, 1943), nur fanden sie für das in Wasser nicht leicht lösliche Baryumsalz $2\frac{1}{2}H_2O$ und stellten dar: das Chlorid vom Schmelzp.: 55,6—56,6° und das Amid vom Schmelzp.: 146,3—147,2°.

c. Säure aus p-Toluidin. *Bildung.* Die m-Sulfonsäure des p-Toluidins wird bromirt und in der entstandenen Säure die NH_2-Gruppe eliminirt (PECHMANN, *A.* 173, 212). — Die freie Säure krystallisirt. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 53°.

Amid. Schmelzp.: 134°.

d. o-Brom-p-Toluolsulfonsäure ($CH_3:Br:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Amido-p-Toluolsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 205). —

$K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 54°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 151°.

2. Sulfonsäuren des m-Bromtoluols. a. Säuren aus m-Bromtoluol. Nach WROBLEVSKY (*A.* 168, 166) entstehen beim Lösen vom m-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure drei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure sich in überwiegender Menge bildet. Man bindet an Baryt und erhält zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β- und endlich das der γ-Säure. Nach GRETE (*A.* 177, 233) entsteht nur eine Sulfonsäure (= α-Säure von WROBLEVSKY).

α-Säure. Sie liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Salze: GRETE. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,528 Thle. Salz (W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Cu.A_2 + 4H_2O$.

β-Säure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

$K.\bar{A}$. — $Ca.A_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 1,452 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

γ-Säure. Entsteht nur in sehr geringer Menge. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 5,248 Thle. Salz.

b. Säure aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Die p-Amido-o-Toluolsulfonsäure wird bromirt und in der erhaltenen Bromamidosulfonsäure $C_7H_5Br(NH_2)(SO_3H)$

die NH_2-Gruppe eliminirt (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Die freie Säure krystallisirt Sie scheidet beim Erhitzen mit Silberoxyd AgBr ab (vrgl. PAGEL, *A.* 176, 301).

Na.Ā + $\frac{1}{2}H_2O$. — K.Ā + H_2O. — $Sr.Ā_2$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.Ā_2$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.Ā_2$ + $3\frac{1}{2}H_2O$ und $5H_2O$. — $Cu.Ā_2$ + $\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid. Flüssig, erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Amid. Nadeln. Schmelzp.: 162—165°.

c. Symmetrische m-Bromtoluol-m-Sulfonsäure (CH_3:Br:SO_3H=1:3:5). *Bildung.* Aus einfach-gebromter (a)-o-Toluidin-m-Sulfonsäure oder aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1944).

Chlorid. Schmelzp.: 52°. — **Amid.** Schmelzp.: 138—139°.

d. Säure aus Toluidinsulfonsäure. *Bildung.* Toluol wird in rauchender Schwefelsäure gelöst, dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelt und das Gemenge der Nitrosäuren mit Schwefelammonium reducirt (WECKWARTH, *A.* 172, 193). Erst krystallisirt p-Amido-o-Toluolsulfonsäure, dann eine isomere Säure, in welcher man die NH_2-Gruppe gegen Brom austauscht (HAYDUCK, *A.* 177, 57).

$Ba.Ā_2$ + H_2O. Kugelige Massen, in heißem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem.

Chlorid. Oel, erstarrt allmählich krystallinisch.

Amid. $C_7H_6Br.SO_2NH_2$. Warzen. Schmilzt nicht bei 230°.

3. Sulfonsäuren des p-Bromtoluols. Beim Lösen von reinem p-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, bei gelinder Wärme, entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man mit Baryt, so krystallisiren zunächst schwer lösliche Tafeln des Salzes der o-Säure. Später krystallisiren Nadeln oder Säulen des sehr leicht löslichen Salzes der m-Säure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 6).

a. o-Säure (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4). Dieselbe Säure entsteht aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Die freie Säure hat ein großblättriges Gefüge. Sie ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoësulfonsäure oxydirt. Natriumamalgam erzeugt o-Toluolsulfonsäure. — Na.Ā + H_2O. — $Mg.Ā_2$ + $8\frac{1}{2}H_2O$ (?). — $Ca.Ā_2$ + $4H_2O$. Rhombische Nadeln. — $Sr.Ā_2$ + H_2O. — $Ba.Ā_2$ + H_2O. Blätter. — $Pb.Ā_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — $Cu.Ā_2$ + $7H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 35°.

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167°.

b. m-Säure (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Die Säure entsteht in geringerer Menge als die o-Säure. Sie bildet sich auch aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (PECHMANN, *A.* 173, 207; NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — Die freie Säure ist großblättrig. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure oxydirt.

Salze und Derivate: PECHMANN.

$Sr.Ā_2$ + $7H_2O$. — $Ba.Ā_2$ + $3H_2O$. Lange rhombische Nadeln. — $Pb.Ā_2$ + $3H_2O$.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Oel, erstarrt nach längerer Zeit und liefert dann bei 62° schmelzende Krystalle (aus Aether) (PECHMANN).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152°.

Dibromtoluolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_3$ = $CH_3.C_6H_2Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Die o-Brom-m-Toluolsulfonsäure (S. 861) wird nitrirt und in der entstandenen Bromnitrotoluolsulfonsäure die NO_2-Gruppe gegen Brom ausgetauscht (SCHÄFER, *A.* 174, 365).

Die freie Säure ist ein Syrup. — Na.Ā + $2H_2O$. — $Ba.Ā_2$ + $2\frac{1}{2}H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tribromtoluolsulfonsäure $C_7H_5Br_3SO_3$ = $CH_3.C_6HBr_3.SO_3H$. *Bildung.* o-Amido-p-Toluolsulfonsäure wird durch Brom in Dibrom-o-Amido-p-Toluolsulfonsäure übergeführt und in letzterer Säure die NH_2-Gruppe gegen Brom ausgewechselt (HAYDUCK, *A.* 174, 354). — Die freie Säure ist eine zerfließliche, feste Masse. — K.Ā. — $Ba.Ā_2$ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen, in Wasser sehr schwer löslich.

Chlorid. Oel.

Amid. Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Jodtoluolsulfonsäuren $C_7H_7JSO_3$ = $CH_3.C_6H_3J.SO_3H$. p-Jodtoluol giebt mit Schwefelsäureanhydrid zwei Sulfonsäuren, welche man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure (GASSNER, *B.* 8, 560). — *Darstellung.* p-Jodtoluol wird in $CHCl_3$ gelöst und ganz allmählich mit der berechneten Menge SO_3 (in $CHCl_3$ gelöst) versetzt.

α-Säure. $Ba(C_7H_6JSO_3)_2$ + $4H_2O$. Lange Nadeln, sehr löslich in Wasser.

β-Säure. Na.Ā + $\frac{1}{2}H_2O$. — K.Ā + H_2O. — $Ca.Ā_2$ + $3H_2O$. — $Ba.Ā_2$ + H_2O. Blätter. Wenig löslich in Wasser. — $Cu.Ā_2$ + $6H_2O$.

Amid $C_7H_7J.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179°.

Nitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_7NSO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_3H$.

1. Derivate des o-Nitrotoluols. a. o-Nitro-o-Toluolsulfonsäure (?) ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure auf 150—160° (HESS, *B.* 14, 489).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 36° schmelzen.

b. o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-m-Sulfonsäure in rauchende Salpetersäure entsteht ein Nitrodiazoderivat $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, das beim Kochen mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht (PECHMANN, *A.* 173, 214). Durch Reduktion kann daraus o-Amido-m-Toluolsulfonsäure dargestellt werden, die beim Erhitzen mit Kali o-Toluidin liefert.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

c. o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure; beim Nitriren von p-Toluolsulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 18; BEK, *Z.* 1869, 210). — Verhält sich gegen Zinkstaub und Kalilauge wie p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 0,579 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,761—0,785 Thle. wasserfreies Salz.

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Oel (OTTO, GRÜBER, *A.* 145, 23).

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2NH_2$. Vierseitige rhombische Säulen. Schmelzp.: 128° (OTTO, GRUBER).

2. Derivate des m-Nitrotoluols. Beim Lösen von m-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure scheinen mehrere Sulfonsäuren zu entstehen (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Bindet man die Säuren an Baryt, so krystallisirt zunächst folgendes Salz.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ in Warzen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 1,145 Thl. wasserfreies Salz. Das daraus dargestellte Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in kleinen Körnern. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3,62 Thle. des wasserfreien Salzes.

Anhang. Säure von PAGEL, *A.* 176, 304. Beim Lösen von p-Amido-o-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure entsteht eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber, in Nitrotoluol-o-Sulfonsäure übergeht.

$Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Derivate des p-Nitrotoluols. Beim Lösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure bildet sich nur eine — die o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 8). Nach HART und REMSEN (*B.* 10, 1046) sollen hierbei aber zwei Sulfonsäuren entstehen.

a. p-Nitro-o-Sulfonsäure $C_7H_6(NO_2)SO_3H + 2^1/_2H_2O$ ($CH_3 : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Die Säure und ihre Salze sind eingehend von JENSSEN untersucht (*A.* 172, 230). Die freie Säure krystallisirt in Säulen oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmilzt bei 133,5° und im wasserfreien Zustande bei 130°. 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 33° 67,71 Thle. krystallisirter Säure. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge erst p-Azotoluoldisulfonsäure und dann p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. — Beim Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff entsteht o-Toluolsulfonsäure (JENSSEN, vrgl. ASCHER, *A.* 161, 8). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (H., R.); hält $1H_2O$ (SCHWANERT, *A.* 186, 351). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 3,34 Thle. wasserfreies Salz (B., Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 15,3 Thle. wasserfreies Salz (B., K.). Hält $2H_2O$ (SCHWANERT).

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 43—44,5°.

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether.

b. p-Nitro-m-Toluolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : NO_2 = 1 : 3 : 4$).

$Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Monokline Prismen (HART, REMSEN).

4. Nitrobenzylsulfonsäure $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Benzylsulfonsäure in rauchende Salpetersäure (BÖHLER, *A.* 154, 55).

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $(C_7H_6NO_2.SO_3).Pb(OH)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dinitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. 1. Säuren aus o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Kochen der o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 186, 348). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krümelig-körnig. In Wasser sehr leicht löslich.

2. Säure aus p-Toluolsulfonsäure $C_7H_5(NO_2)_2.(SO_3H) + 2H_2O$ = ($CH_3 : NO_2 : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) (?). *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure mit

rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHWANERT, *A.* 186, 353). — Die freie Säure krystallisirt in blassgelben, flachen, rhombischen Säulen. Schmilzt (wasserfrei) bei 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$NH_4.\bar{A}$. Löslich in 24 Thln. Wasser von 18°. — $K.\bar{A}$. Löslich in 191 Thln. Wasser von 14,5°; in 1190 Thln. 94procentigen Weingeist von 22°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Nadeln oder rhombische Säulen. Löslich in 35 Thln. Wasser von 17°. — Das Bleisalz krystallisirt mit $2H_2O$ in Säulen und mit $3H_2O$ in Schuppen. — 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 2,64 Thle. wasserfreies Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 22).

Chlorid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Nadeln oder lange rhombische Säulen. Schmelzp.: 123—125°.

Amid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2NH_2$. Krystallblätter. Schmelzp.: 203°.

Chlornitrotoluolsulfonsäure $C_7H_6ClNSO_5 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von α-Chlornitrotoluol in rauchender Schwefelsäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 204). — $Ba.(C_7K_5Cl.[NO_2].SO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Bromnitrotoluolsulfonsäuren $CH_3.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$.

1. Derivate des o-Bromtoluols. a. o-Bromnitro-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Sulfonsäure des o-Bromtoluols in rauchende Salpetersäure (MÜLLER, *A.* 169, 42; PAGEL, *A.* 176, 299). Die freie Säure krystallisirt und ist sehr zerfliefslich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

b. o-Bromnitro-p-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der o-Brom-p-Toluolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HAYDUCK, *A.* 174, 347); aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Kochen der erhaltenen Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$ mit Bromwasserstoffsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 219). — Die freie Säure bildet mikroskopische Nadeln. Durch Reduktion zu Amidobromtoluolsulfonsäure und Elimination des Broms wird eine m-Amido-p-Toluolsulfonsäure erhalten. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Chlorid. Krystallinisch. Schmilzt nicht bei 220°.

Amid $C_7H_5Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. Schmilzt nicht bei 200°.

2. Derivate des m-Bromtoluols. a. Nitro-(β-)m-Bromtoluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen vom Baryumsalz der (β-)m-Bromtoluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 169). — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

b. m-Bromnitro-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren der m-Brom-o-Toluolsulfonsäure aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure (WECKWARTH, *A.* 172, 200). — $Na.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Derivate des p-Bromtoluols. a. Nitroderivat der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 22). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in zerfliefslichen Blättern.

$Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

b. Nitroderivat der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen des Baryumsalzes der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (HÄSSELBARTH). — Die freie Säure bildet kleine zerfliefsliche Nadeln. Die Salze sind sehr löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$.

3. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_8H_8.

1. **Sulfonsäure des o-Xylols. Unsymmetrische** o-**Xylolsulfonsäure** $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4$). Beim Auflösen von o-Xylol in mäfsig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ gebildet (JACOBSEN, *B.* 11, 22). Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt die Säure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln. — Das Amid liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2 isomere Sulfamintoluylsäuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO.NH_2)$. — Salze: JACOBSEN, *B.* 10, 1011.

$Na.\bar{A} + 5H_2O$. Besitzt ein aufserordentliches Krystallisationsvermögen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, rhombische Krystallblätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,8 Thle. und bei 100° 33,6 Thle. krystallisirten Salzes.

Chlorid $C_8H_9.SO_2.Cl$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51—52°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

2. **Sulfonsäuren des m-Xylols.** Beim Lösen des m-Xylols in rauchender Schwefel-

säure entstehen zwei Sulfonsäuren (JACOBSEN, *A.* 184, 188; *B.* 10, 1015). Setzt man zu der Lösung eine geeignete Menge Wasser, so scheidet sich zunächst die unsymmetrische Xylolsulfonsäure ab (*B.* 11, 19).

a. Unsymmetrische (a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_9(SO_3H) + 2H_2O$ ($CH_3:CH_3:SO_3H = 1:3:4$). Sie ist das Hauptprodukt der Vereinigung von m-Xylol mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in großen Blättern oder langen, flachen Prismen. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kaliumformiat entsteht Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Na.Ā. — Ba.Ā₂. Kleine rhombische Blättchen. — Zn.Ā₂ + $9H_2O$. — Cu.Ā₂ + $6H_2O$.

Chlorid $C_8H_9.SO_2Cl$. Krystallisirt. Schmelzp.: 34°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Lange spießige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. — Durch Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht Sulfamintoluylsäure und mit Chamäleonlösung a-Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

b. Benachbarte (v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3:SO_3H:CH_3 = 1:2:3$). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes dieser Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht eine bei 97—99° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_2$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol zerfällt. — Die Salze der Sulfonsäure sind meist leichter löslich und weniger gut krystallisirbar als jene der a-Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 20). — K.Ā. — Ba.Ā₂. Mikroskopische Nadeln.

Chlorid. Oelig.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. — Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch eine Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$.

Chlor-m-Xylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2Cl(SO_3H)$. *Bildung.* Chlor-m-Xylol wird in 2 Thln. eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure gelöst (GUNDELACH, *Bl.* 28, 343; vrgl. VOGT, *Bl.* 12, 221). — $K.C_8H_8ClSO_3 + H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 230—250 β-Orcin $C_6H_2(OH)_2$ (?)

Brom-m-Xylolsulfonsäure. 1. Brom-(a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3:CH_3:SO_3H:Br = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässerige Lösung des Baryumsalzes der a-Sulfonsäure des m-Xylols; aus gebromtem m-Xylol und rauchender Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* 11, 1062). — Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser.

Na.Ā + H_2O. — Ba.Ā₂ + H_2O. Schuppenförmige Krystalle, weniger löslich in Wasser als das Salz der bromfreien a-Säure. — Zn.Ā₂ + $9H_2O$. — Cu.Ā₂ + $7H_2O$.

Chlorid $C_8H_8Br.SO_2Cl$. Prismen. Schmelzp.: 61°.

Amid $C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°.

2. Brom-(v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3:SO_3H:CH_3:Br = 1:2:3:4$). *Bildung.* Beim Reduciren des Amids der Dibrom-m-Xylolsulfonsäure, in alkoholisch-ätherischer Lösung, mit Natriumamalgam (JACOBSEN, WEINBERG *B.* 11, 1535).

Amid $(CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 161°. In verdünntem Weingeist viel löslicher als das Amid der Dibromsäure. — Geht durch weiteres Behandeln mit Natriumamalgam in das Amid der (v-)m-Xylolsulfonsäure über.

Dibrom-(v-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_3H$ ($CH_3:SO_3H:CH_3:Br:Br = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Aus Dibrom-m-Xylol und rauchender Schwefelsäure bei 70—80° (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1534). — Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 165°. Geht durch Natriumamalgam in (v-)m-Xylolsulfonsäure über. — Na.Ā + $2H_2O$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Ba.Ā₂. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6HBr_2(CH_3)_2.SO_2Cl$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 107°.

Amid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 220°. In absolutem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich.

Nitroxylolsulfonsäure $C_8H_9NSO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H$ ($CH_3:CH_3:SO_3H:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Durch Erwärmen von Nitro-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 70°; durch Erwärmen von (a-)m-Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (HARMSEN, *B.* 13, 1559). — Lange Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Schmelzp.: 122°. Sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — $Na.C_8H_8NSO_5 + H_2O$. Nadeln. — Mg.Ā₂ + $9H_2O$. Tafeln. — Ca.Ā₂ + $6H_2O$. Glänzende Prismen. Löslich in 16 Thln. Wasser von 18,5°.

3. **Sulfonsäure des p-Xylols** $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 305; JACOBSEN *B.* 10, 1009; 11, 22). — Große Blätter oder lange, flache Prismen.

Na.Ā + H_2O (J.). — K.Ā. (F., G.). — Ba.Ā₂. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,27 Thle. und bei 100° 5,53 Thle. Salz (J.).

Chlorid. Große, flache Prismen. Schmelzp.: 24—26°.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 147—148° (J.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch in Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$ übergeführt (ILES, REMSEN, *B.* 11, 229).

4. **Sulfonsäuren des Aethylbenzols.** 1. Aethylbenzolsulfonsäure $(C_2H_5).C_6H_4$

(SO_3H). *Bildung.* Beim Lösen von Aethylbenzol in rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die eine sich in überwiegender Menge bildet. Ihr Kaliumsalz ist weniger löslich, als jenes der zweiten Säure und krystallisirt gut. — Ihr Amid schmilzt bei 108° (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166).

2. Phenyläthylsulfonsäure $C_6H_5.C_2H_4(SO_3H)$. Siehe Styrol.

Nitroäthylbenzolsulfonsäuren $(C_2H_5)C_6H_3(NO_2)(SO_3H)$. a) Sulfonsäure des o-Nitroäthylbenzols (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 207). — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Krystalltäfelchen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 0,54 Thle. Salz.

b) Sulfonsäure des p-Nitroäthylbenzols. *Bildung.* Aus $p-C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG).

$Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 2,61 Thle. wasserfreies Salz.

4. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Mesitylensulfonsäure** $C_6H_2(CH_3)_3(SO_3H) + 2H_2O(CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Lösen von Mesitylen in schwach rauchender Schwefelsäure. — Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 77°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 53). — Salze: JACOBSEN, *A.* 146, 95. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Löslich in 7 Thln. Wasser von 12°. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (R.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse monokline Tafeln. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 4,19 Thle. wasserfreien Salzes (JACOBSEN, *A.* 184, 195). Löslich in 15 Thln. Wasser bei 18°. — $Pb.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofsblättrige, rhombische Krystalle. Löslich in 6,4 Thln. Wasser von 20°. — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Grofse keilförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 57° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686).

Amid $C_9H_{11}.SO_2NH_2$. Lange haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 3000 Thln. Wasser bei 0° und in 185 Thln. siedendem Wasser; in 0,88 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 18 Thln. dieses Alkohols bei 0° (JACOBSEN, *A.* 184, 185). Wird vom Chromsäuregemisch in o-Sulfaminmesitylensäure $(CH_3)_2C_6H_2(SO_2NH_2).CO_2H$, neben wenig p-Sulfaminmesitylensäure, übergeführt; mit $KMnO_4$ entstehen beide Sulfaminsäuren in gleicher Menge und dann durch mehr $KMnO_4$ Sulfaminuvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2NH_2)(CO_2H)_2$. — Beim Erhitzen des Amids mit wenig Salzsäure im Rohr entsteht Dimesitylensulfamid $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 124°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Löslich in Natronlauge und daraus durch HCl fällbar (JACOBSEN, *A.* 184, 187).

Mesitylendisulfonsäure $C_9H_{12}S_2O_6 = (CH_3)_3C_6H(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt die Lösung von 1 Thle. Mesitylen in 10 Thln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Tage lang auf 30—40°, indem man gleichzeitig alle 10 Stunden kleine Mengen P_2O_5 (im Ganzen 3—4 Thle.) einträgt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und entzieht dem Bleisalz durch Alkohol das beigemengte Monosulfonsäuresalz (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 808). — Sehr leicht zerfliefsliche Nadeln. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen ziemlich glatt, unter Abscheidung von Mesitylen. Mit Bromwasser liefert es einen Niederschlag von Dibrommesitylen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht quantitativ Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

$Na_2.C_9H_{10}S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Cu.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Grünliche Nadeln.

Brommesitylensulfonsäure $(CH_3)_3C_6HBr.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässrige Lösung des mesitylensulfonsauren Baryums oder aus gebromtem Mesitylen und rauchender Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 56). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in sehr feinen Nadeln. — $Na\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Nitromesitylensulfonsäure $(CH_3)_3C_6H(NO_2).SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mesitylensulfonsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (ROSE, *A.* 164, 65). — Prismen, löslich in 1 Thle. kaltem Wasser. Schmelzp.: 131°. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Sternförmige Gruppen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

2. **Pseudocumolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$ $(CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Lösen von Pseudocumol in Schwefelsäure. — *Darstellung.* Durch blofses Fraktionniren aus Steinkohlentheer abgeschiedenes Pseudocumol enthält Mesitylen beigemengt. Zur Darstellung der reinen Sulfonsäure des Pseudocumols werden daher 540 ccm des letzteren mit 540 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80—90° digerirt. Die ungelösten Kohlenwasserstoffe werden abgehoben und zur schwefelsauren Lösung allmählich 180 ccm Wasser gegeben. Nach 24 Stunden hebt man die untere (Schwefelsäure-) Schicht ab und giebt zur oberen — aus Sulfonsäuren bestehenden — noch 120 ccm Wasser. Man erwärmt bis zur klaren

Lösung und stellt in die Kälte. Es krystallisirt Pseudocumolsulfonsäure aus, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure reinigt (JACOBSEN, *A.* 184, 199).

Würfel, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. — Bei anhaltendem Schmelzen der Sulfonsäure mit Kali entsteht Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylenol $C_8H_9(OH)$ (CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4) zerfällt. Da nun im Pseudocumol die Methylgruppen unsymmetrisch gelagert sind, so ergiebt sich daraus die obige Constitution der Pseudocumolsulfonsäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (REUTER, *B.* 11, 29).

Ba.$\bar{A}_2$. Krystallschüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 4,50 Thle. Salz (JACOBSEN). Warzen, die $1H_2O$ enthalten (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 188).

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Grofse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Amid $C_9H_{11}.SO_2NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. 1 Thl. löst sich in 7000 Thln. Wasser von 0°; in 380 Thln. siedendem Wasser; in 4,4 Thln. siedendem Alkohol (von 83°/₀) und in 84 Thln. dieses Alkohols bei 0°. Zerfällt mit überschüssiger conc. Salzsäure bei 173—175° in NH_3, Schwefelsäure und Pseudocumol (JACOBSEN, *A.* 184, 185). — Erhitzt man das Amid mit einer geringeren Menge Salzsäure, so entsteht Dipseudocumolsulfamid $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Schmelzp.: 177°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren in feinen Krystallschuppen gefällt. Sehr wenig löslich in heifsem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

3. **Sulfonsäuren des Aethyltoluols** $(CH_3)C_6H_3(C_2H_5)(SO_3H)$.

a. Säuren des m-Aethyltoluols. *Bildung.* Beim Lösen von m-Aethyltoluol in conc. Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (WROBLEVSKY, *A.* 192, 199). Bindet man an Baryt so krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β-Säure. α-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — β-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

b. Säure des p-Aethyltoluols. Das Baryumsalz krystallisirt schwierig. Es ist weit leichter in Wasser löslich, als eins der isomeren Salze (JACOBSEN, *A.* 146, 102).

4. **Sulfonsäuren der Propylbenzole** $C_6H_4(C_3H_7)(SO_3H)$.

a. Sulfonsäure des Normalpropylbenzols. K.$\bar{A}$. — Ca.$\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine sternförmig vereinigte Nadeln (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 330). — Nach PATERNÒ und SPICA (*J.* 1877, 374) entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen das Baryumsalz der α-Säure wasserfrei ist und in Lamellen krystallisirt. Das α-Bleisalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Schuppen. — Das Baryumsalz der β-Säure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in mikroskopischen Prismen und ist löslicher als das α-Salz. — Das β-Bleisalz hält 2 Mol. Wasser und ist viel weniger löslich als das α-Bleisalz.

Von alkalischem $KMnO_4$ wird Normalpropylbenzolsulfonsäure total verbrannt, ohne eine Oxysäure zu liefern (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2238).

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 110° (R. MEYER, BAUR).

b. Sulfonsäure des Isopropylbenzols (Cumol). Die freie Säure krystallisirt (im Exsiccator) in kleinen zerfliefslichen Schuppen (JACOBSEN, *A.* 146, 86). Geht beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in Oxypropylbenzolsulfonsäure (OH). $C(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H$ über (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2239). — K.$\bar{A}$ (FITTIG, SCHÄFFER, KOENIG). — Mg.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Rhombische Krystalle, löslich in 3—4 Thln. Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Sr.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine Nadeln. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser; die kaltgesättigte Lösung erstarrt beim Erhitzen auf 100° krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blättchen (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 92). Löslich in 30 Thln. Wasser bei 16°; in 18 Thln. bei 60° und in weniger als 2 Thln. kochendem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Ag.$\bar{A}$.

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 107—108° (R. MEYER, BAUR).

Nach SPICA (*J.* 1879, 760) entsteht, neben dieser p-Säure, eine andere o-Sulfonsäure, deren Baryumsalz Ba.$\bar{A}_2$ + 3 oder $3^1/_2H_2O$ löslicher ist, als das Baryumsalz der gewöhnlichen (p-) Cumolsulfonsäure. Es liefert ein Amid, das durch $KMnO_4$ in eine Sulfaminsäure übergeführt wird, aus welcher durch Schmelzen mit Kali Salicylsäure entsteht. Aus der gewöhnlichen Cumolsulfonsäure wird bei gleicher Behandlung p-Oxybenzoësäure erhalten.

5. **Sulfonsäure** $C_9H_{11}.SO_3H$ **aus Styron.** *Bildung.* Beim Behandeln von Styron $C_9H_9.OH$ mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 90). — Ba.$\bar{A}_2$. Blätter. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

5. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Sulfonsäure des a-Tetramethylbenzols** $(CH_3)_4C_6H(SO_3H)$ (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). — Wasserhaltige Blätter oder Tafeln. Schmilzt unter 100°.

$Na.C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Co.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

2. **Sulfonsäure des unsymmetrischen Aethylxylols** $(CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und rauchender Schwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 195). — $K.\bar{A}$ (bei 150°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Amorph.

3. **Sulfonsäure des symmetrischen Aethylxylols** $(CH_3 : CH_3 : C_2H_5 : SO_3H = 1:3:5:2)$ (?) (JACOBSEN, *A.* 195, 284). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Aetzkali entsteht die Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 147—149°). — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen. In kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich (JACOBSEN, *B.* 7. 1433).

4. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffs** $C_{10}H_{14}$ (s-Aethylxylol?) aus Aceton. — $Ba.\bar{A}_2$ (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

5. **Sulfonsäure des p-Diäthylbenzols** $(C_2H_5)_2C_6H_3.(SO_3H)$. Zerfliefsliche Blättchen (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 286). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen oder kleine Blättchen (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich.

6. **Sulfonsäuren der Methylpropylbenzole** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_3H$. a. Sulfonsäuren des o-Methylnormalpropylbenzols (o-Cymols). Beim Auflösen von o-Cymol in H_2SO_4 entstehen zwei Sulfonsäuren. Die α-Säure bildet sich hauptsächlich bei niedriger Temperatur; ihr Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser schwerer löslich als jenes der β-Säure (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897).

α-Säure. $K.C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sternförmig vereinigte Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

β-Säure. Bildet nur amorphe Salze. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). Zähe, leimartig gelatinirende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet).

Das **Chlorid** ist ein nach Hollunderblüthen riechender Syrup. — Das **Amid** krystallisirt aus Aether in Täfelchen und aus Wasser in langen, sehr feinen Nadeln.

b. Sulfonsäuren des m-Methylnormalpropylbenzols. Beim Erwärmen von m-Cymol mit reiner Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure ein schwer lösliches Baryumsalz liefert (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899).

α-Säure. $K.\bar{A}$. Nadeln oder Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 17° 0,4239 g lufttrocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, undeutliche Krystalle. — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Tafeln.

Chlorid $C_{10}H_{13}SO_2.Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 3,705 Thle. lufttrocknes Salz.

c. Sulfonsäuren des p-Methylnormalpropylbenzols. Beim Lösen von p-Cymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90—100° entsteht nur eine Sulfonsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1059). Es entsteht vorwiegend α-Säure (CLAUS, CRATZ, *B.* 13, 901; SPICA, *B.* 14, 653).

α-Säure $C_{10}H_{13}.SO_3H + 2H_2O$ $(CH_3 : C_3H_7 : SO_3H = 1:4:2)$.

Krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in Tafeln. Schmelzp.: 50—51° (SPICA). Geht beim Schmelzen mit Kali in Carvacrol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$ über (J.). — Wird von $K.MnO_4$ zu Oxypropylsulfobenzoësäure $(C_3H_6.OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ oxydirt und von Salpetersäure zu p-Toluylsulfonsäure $(CH_3).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$.

Salze: BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 287. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (SIEVEKING, *A.* 106, 260). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (PATERNÒ, *J.* 1878, 856). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,2° 2,503 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 17,5° 5,4 Thle. wasserfreies Salz. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 12° 1,944 Thle. wasserfreies Salz (KRAUT, *A.* 192, 225). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,34—1,94 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (PATERNÒ, *B.* 7, 591).

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 110° (BERGER, *B.* 10, 976). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Toluylsulfaminsäure. Aus seiner Lösung in siedendem Wasser fällt Silberacetat $C_{10}H_{13}.SO_2.NHAg$.

β-Säure $(CH_3 : C_3H_7 : SO_3H = 1:4:3)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Säure, bei $3\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen gleicher Theile Cymol und SO_3HCl auf 100° (SPICA, *B.* 14, 653). — Man bindet die Säure an Baryt und behandelt die Baryumsalze mit Alkohol (von 98%), wobei das Salz der β-Säure ungelöst bleibt. — Zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 86—87°. — $Na.C_{10}H_{13}SO_3 + H_2O$. Grofse Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,468 Thle. trocknes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 1,5 Thle. und bei 16° 1,76 Thle. des trocknen Salzes.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Nadeln oder Platten. Schmelzp.: 73,5—74°.

Cymoldisulfonsäure $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Cymol und stark rauchender

Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 192, 226). — Man bindet an Baryt, entfernt das zunächst auskrystallisirende Salz der Monosulfonsäure und versetzt die Mutterlauge mit absolutem Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure flockig gefällt wird. — $Ba.C_{10}H_{12}S_2O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

d. **Sulfonsäuren des m-Methylisopropylbenzols.** Beim Auflösen von m-Isocymol in heißem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, die sich durch Darstellung der Baryumsalze trennen lassen (KELBE, *B.* 13, 1158, vrgl. *B.* 13, 1400).

α-Säure. Das Baryumsalz $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + H_2O$ krystallisirt in Blättchen. Es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 73°.

β-Säure. $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Löslich in dem gleichen Gewicht Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol.

Amid $C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Große Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 108°.

e. **p-Isocymolsulfonsäuren** $CH_3.C_6H_3[CH(CH_3)_2].SO_3H$. Beim Auflösen von p-Isocymol in auf 100° erwärmtem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, hauptsächlich *α*-Säure und wenig *β*-Säure. Das Baryumsalz der *α*-Säure ist in Wasser viel weniger löslich als jenes der *β*-Säure (JACOBSEN, *B.* 12, 431).

α-Säure ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7 = 1:2:4$). Das Natriumsalz der *α*-Säure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Oxyterephtalsäure und Oxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ (Schmelzp.: 88°). Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung dieselbe Oxypropylsulfobenzoësäure wie die gewöhnliche Cymolsulfonsäure (R. MEYER, BONER, *B.* 14, 1136).

$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzige Anhäufungen feiner Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,28 Thle. und bei 12—14° 4,68 Thle. krystallisirten Salzes. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Große, hellblaue, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Große Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°.

β-Säure. Das Baryumsalz der *β*-Säure ist in Wasser äußerst leicht löslich. Es bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung zunächst als eine zähe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit undurchsichtig, aber kaum krystallinisch wird.

Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Aetzkali entsteht eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (?), vom Schmelzp.: 166—170°.

Das Amid bildet eine schuppig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 80—90°.

7. **Sulfonsäure des normalen Butylbenzols** $C_6H_4(C_4H_9)(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von Butylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das Baryumsalz der *α*-Säure ist weniger löslich. Die freien Säuren sind undeutlich krystallisirte, zerfließliche Substanzen (BALBIANO, *J.* 1877, 861).

α-Säure. Entsteht in überwiegender Menge. — Das Kalksalz krystallisirt in Blättchen und ist in kaltem Wasser löslicher als in warmem. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

β-Säure. $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

8. **Laurolsulfonsäure.** Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol nicht $C_{11}H_{16}$ sondern $C_{10}H_{14}$. — $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 39,86 Thln. Wasser von 16°.

6. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamylbenzols** $C_6H_4(C_5H_{11}).(SO_3H)$. Die freie Säure ist strahlich-krystallinisch, sehr zerfließlich (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 315). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange, haarfeine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffes** $C_{11}H_{16}$ **aus Harzessenz** (KELBE, *B.* 14, 1240). — $Pb(C_{11}H_{15}SO_3)_2 + 3H_2O$. Große, glänzende Blätter (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid. Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 64°.

7. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamyltoluols** $C_6H_3(CH_3)(C_5H_{11})(SO_3H)$. — $K.\bar{A}$. — Das Baryumsalz ist ein zerfließliches Gummi (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 166).

2. **Sulfonsäure des p-Dipropylbenzols** $C_6H_3(C_3H_7)_2(SO_3H)$. Nadeln. Schmelzp.: 62° (H. KÖRNER, *B.* 11, 1864). — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Orthorhombische Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

8. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

Sulfonsäure des Isoamylxylols $C_6H_2(CH_3)_2(C_5H_{11})(SO_3H)$. — $K.\bar{A}$ (bei 150°). Krystallisirt nicht. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Wasser und Alkohol sehr löslich.

IX. Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$.

Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe entstehen genau wie jene der Fettreihe durch Behandeln der Chloride der Sulfonsäuren (in ätherischer Lösung) mit Zinkstaub. — Die Sulfinsäuren krystallisiren. Durch Oxydationsmittel (sogar Luft) gehen sie in Sulfonsäuren über. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr zerfallen sie in Sulfonsäuren und Ester der Thiosulfonsäuren (Disulfoxyde) $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_3H + (C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O$ (OTTO, *A.* 145, 12 und 317). **Brom** zerlegt die Sulfinsäuren in HBr und Bromide der Sulfonsäuren. — Mit **salpetriger Säure** verbinden sich die Sulfinsäuren direkt. — Durch Zink und Schwefelsäure werden sie zu Thiophenolen reducirt. $C_6H_5.SO_2H + 4H = C_6H_5.SH + 2H_2O$. — Beim Schmelzen mit Kali tritt Zerlegung in Kohlenwasserstoff und Kaliumsulfit ein. $C_6H_5.SO_2K + KHO = C_6H_6 + K_2SO_3$.

1. **Benzolsulfinsäure** $C_6H_5.SO_2H$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkäthyl (KALLE, *A.* 119, 156). $2C_6H_5.SO_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2C_2H_5.Cl$; aus Benzolsulfonsäurechlorid und Mercaptiden (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1636). $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_2H_5.S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_2H_5)_2S_2$. Aus Phenyldisulfid und alkoholischem Kali (SCHILLER, OTTO). $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = C_6H_5.SO_2K + 3C_6H_5.SK + 2H_2O$. Beim Einleiten von SO_2 in mit Chloraluminium versetztes Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 739). Beim Erhitzen von Benzol mit der Verbindung $AlCl_3.SO_2$ (erhalten durch Ueberleiten von SO_2 über erwärmtes $AlCl_3$) und Chloraluminium und Versetzen des Produktes mit Salzsäure (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 119). $C_6H_6 + AlCl_3SO_2 = C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + HCl$ und $C_6H_5.SO_2AlCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.Al(OH)_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Benzolsulfonsäurechlorid wird in dem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich überschüssiger Zinkstaub eingetragen. Die breiige Masse bringt man in Wasser, entfernt das Chlorzink durch Waschen mit kaltem Wasser und zerlegt das Zinksalz mit Soda. Die eingeengte Lösung des Natriumsalzes wird kalt mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1585).

Grofse, sternförmig vereinigte Prismen. Reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 68—69°. Zersetzt sich über 100°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Benzolsulfonsäure und thiobenzolsulfonsaures Phenyl (Benzoldisulfoxyd) $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$ (OTTO, *A.* 145, 317). Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber sehr langsam, auch bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wird wesentlich befördert durch die Gegenwart von Salzsäure (PAULY, OTTO, *B.* 10, 2181). — Die Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfinsäure verläuft hauptsächlich nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + PCl_3$. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und Kaliumsulfit. $C_6H_5.SO_2K + KOH = C_6H_6 + K_2SO_3$.

Salze: KALLE. — $Ba(C_6H_5SO_2)_2$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2$. Schiefe rhombische Täfelchen. Wenig löslich in Alkohol und Aether, in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem. Nach SCHILLER und OTTO (*B.* 9, 1586) krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. — $Ag.\bar{A}$.

Verbindungen der Benzylsulfinsäure mit salpetriger Säure. 1) **Dibenzsulfhydroxamsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2.NOH$. *Bildung.* Gleiche Moleküle benzolsulfinsaures Natrium und Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und mit HCl oder H_2SO_4 gefällt (KÖNIGS, *B.* 11, 615). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 109°. Kaum löslich in kaltem Wasser oder CS_2, schwer löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, leichter in Alkohol oder Aether. Löst sich in ätzenden oder kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzylsulfinsäure und salpetrige Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wird der Körper durch Zusatz von Mineralsäuren aufs neue gebildet.

2. **Verbindung** $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5.SO_2)_3.NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 141, 370). Eine alkoholische Lösung von Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5.SO_2)_2NOH$ wird, unter gelindem Erwärmen, mit salpetriger Säure behandelt (KÖNIGS); beim Erhitzen von Dibenzsulfhydroxamsäure auf 90° (KÖNIGS, *B.* 11, 615, 1590). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Unlöslich in Alkalien. Schwer löslich in Alkohol und trocknem Aether, viel leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6.

Sulfophenylenäthylen $C_8H_8SO_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_2H_4}\!\!>SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Ben-

zolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in absolutem Aether und unterscheidet sich von der Sulfinsäure durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkalien (OTTO, *A.* 143, 208). — Oel, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Etwas löslich in heißem Wasser. Nicht flüchtig. Zerfällt durch Zink und Schwefelsäure in Thiophenol und Alkohol. $C_6H_4.SO_2.C_2H_4 + 6H = C_6H_5.SH + C_2H_5.OH + H_2O$. — Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzolsulfonsäure.

m-Benzoldisulfinsäure m-$C_6H_4(SO_2H)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure und Zinkstaub (unter wenig Wasser) (PAULY, *B.* 9, 1595). — Oel, kaum löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_6H_4(SO_2)_2$.

Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p-?) Chlorbenzolsulfonsäure und Natriumamalgam (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 113). — Kleine Nadeln oder lange, dünne, rhombische Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schmelzp.: 88—90°. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ reducirt. — Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure (OTTO, *A.* 146, 243). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ und Chlorbenzoldisulfoxyd $C_6H_4Cl.SO_2.SC_6H_4Cl$ (OTTO, *A.* 145, 323). — Chlorbenzolsulfinsäure hält sich unverändert an der Luft, wird aber von Chromsäure zu Chlorbenzolsulfonsäure oxydirt.
$Na.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **p-Toluolsulfinsäure** $C_6H_4(CH_3).(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p-)Toluolsulfonsäure und Natriumamalgam (GRUBER, OTTO, *A.* 142, 92) oder Zinkstaub (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1586) oder Natriumsulfit (BLOMSTRAND, *B.* 3, 965). $C_7H_7.SO_2Cl + 2Na_2SO_3 = C_7H_7.SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + SO_2$. — Dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in kaltem Wasser. Zerfließt an feuchter Luft, dabei in Toluolsulfonsäure übergehend. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blätchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (B. 9, 1587). — $Ag.\bar{A}$.

Verbindung mit salpetriger Säure $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ oder vielmehr $C_{21}H_{21}NS_3O_7 = (C_7H_7.SO_2)_3.NO$ (?). *Bildung.* Aus Toluolsulfonsäure und rauchender Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige oder alkoholische Lösung der Toluolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 19). — Kleine rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem absoluten Alkohol, leicht in heißem Xylol.

Sulfotoluylenäthylen $C_9H_{10}SO_2 = \begin{matrix} C_7H_6 \\ C_2H_4 \end{matrix} \rangle SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Toluolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Toluolsulfonsäurechlorid (OTTO, *A.* 143, 216). — Schiefe rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in Thiokresol $C_6H_4(CH_3)(SH)$ und Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt Toluol-, resp. Nitrotoluolsulfonsäure. Brom, in die ätherische Lösung von Sulfotoluylenäthylen getropft, liefert ein Additionsprodukt $(C_9H_{10}SO_2)_2.Br_3$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Benzol und Aether löst. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol verliert es alles Brom unter Bildung von Toluolsulfonsäureester $C_7H_7.SO_3.C_2H_5$.

Sulfotoluylenamylen $C_{12}H_{16}S_2O_4 = \begin{matrix} C_7H_6 \\ C_5H_{10} \end{matrix} \rangle S_2O_4$. *Bildung.* Aus Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Amyläther (OTTO). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—36°. — Als bei einem andern Versuche statt des reinen Amyläthers ein Gemenge von Amyläther und Toluol angewendet wurde, erhielt OTTO die Verbindung $C_{12}H_{18}S_2O_5$ in großen vierseitigen Säulen; Schmelzp.: 78—79°.

Nitrotoluolsulfinsäure $C_7H_6(NO_2)(SO_2H)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Nitrotoluolsulfonsäure und Natriumamalgam, in ätherischer Lösung (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 24). — Die freie Säure krystallisirt. — $Na.C_7H_6(NO_2)SO_2 + {}^1/_2H_2O$.

3. **Xylolsulfinsäuren** $C_8H_9.SO_2H = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2H$.

a. **o-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1:2:4$). Große dünne Krystallblätter (aus Wasser). Schmelzp.: 83° (JACOBSEN, *B.* 10, 1011).

b. **m-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1:3:4$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der unsymmetrischen m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN). — Krystallinische Masse. Schmilzt nahe über 50°.

c. **p-Xylolsulfinsäure** ($CH_3 : CH_3 : SO_2H = 1:4:5$). Flache, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (JACOBSEN, *B.* 11, 22). — Aus rohem Steinkohlen-

theerxylol stellten LINDOW und OTTO (*A.* 146, 233) eine flüssige Xylolsulfinsäure dar; augenscheinlich ein Gemenge isomerer Säuren. Ca.Ā$_2$ + $3H_2O$. — Ba.Ā$_2$ + $2H_2O$.

4. Sulfinsäuren $C_9H_{11}.SO_2H$.

a. **Pseudocumolsulfinsäure** $C_6H_2(CH_3)_3(SO_2H)$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_2H$ = 1 : 3 : 4 : 6). Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (RADLOFF, *B.* 11, 32). — Na.Ā. — Ba.Ā$_2$. Dünne rhombische Tafeln, löslich in 20 Thln. Wasser von 7°. — Ag.Ā.

b. **Mesitylensulfinsäure** ($CH_3 : SO_2H : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 5). Nadeln. Schmelzp.: 98° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686). — Ba.Ā$_2$ + xH_2O. — Ag.Ā.

5. Cymolsulfinsäure $C_{10}H_{13}.SO_2H = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_2H$ ($CH_3 : SO_2H : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4). Hellgelber Syrup (BERGER, *B.* 10, 977).

K.Ā + $3^1/_2H_2O$. — Pb.Ā$_2$ (bei 100°). Niederschlag. — Cu.Ā$_2$ (bei 100°). — Ag.Ā.

X. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.S_2O_2H = C_nH_{2n-7}.SO_2.SH$.

Bildung. Aus den Chloriden der Sulfonsäuren und Kaliumsulfhydrat (BLOMSTRAND, *B.* 3, 963). $C_6H_5.SO_2Cl + 2KHS = C_6H_5.SO_2.SK + KCl + H_2S$. Nach SPRING (*B.* 7, 1158) verläuft die Reaktion in folgender Weise: I. $C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2K + KCl + S$ und II. $C_6H_5.SO_2K + S = C_6H_5.SO_2.SK$. In der That nimmt benzolsulfinsaures Salz direkt Schwefel auf und geht in thiosulfonsaures Salz über.

Die Phenolester dieser Säuren entstehen: 1. bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). $2C_6H_5(SH) + O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O$; — 2. beim Erhitzen der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$ mit Wasser auf 130°. $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Die Phenolester sind unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Reduktionsmitteln (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Thiophenole übergeführt. $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_6 = 2C_6H_5(SH) + 2H_2O$. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in Sulfonsäuren, Sulfinsäuren und Disulfide. $2C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O = C_6H_5.SO_3H + C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. — Sie verbinden sich direkt mit (1 At.) Brom: $(C_6H_5SO_2.SC_6H_5)_2Br_2$. Die thiosulfonsauren Phenolester sind bei den Phenolen (Thiophenolen) abgehandelt.

Die freien Thiosulfonsäuren sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Schwefel und Sulfinsäuren. $C_6H_5SO_2SH = S + C_6H_5.SO_2H$. Ihre Reaktionen erinnern durchaus an jene der unterschwefligen Säure.

1. Thiobenzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_2.SH$.

Aethylester $C_6H_5.SO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5Br (OTTO, *B.* 13, 1283).

2. p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2(SH)$. Die Salze der schweren Metalle sind sehr beständig, weniger jene der Erden. Versetzt man die Lösung eines Alkalisalzes mit Kupfervitriol, so fällt sehr bald ein weißes Kupferoxydulsalz aus. — Bei der Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz scheint ein Körper $(C_7H_7)_2S_4O_4$ zu entstehen (BLOMSTRAND).

$Na.C_7H_7S_2O_2 + 2H_2O$. Dünne Tafeln. — K.Ā + $2H_2O$. Krystallisirt äußerst leicht. — Ag.Ā + H_2O. Kleine, schwerlösliche Nadeln.

XI. Phenylunterschweflige Säure $C_6H_6S_2O_3 = C_6H_5S.SO_2.OH$.

Bildung. Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ (STENHOUSE, *A.* 149, 254).

$Ba(C_6H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

XII. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der Eintritt der NH_2-Gruppe an die Stelle von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} bewirkt die Bildung von basischen Körpern. Weil der Eintritt der NH_2-Gruppe sowohl in den aromatischen Kern wie in die Seitenkette erfolgen kann, so

ergiebt sich daraus die Bildung zweier Reihen isomerer Basen, welche sich in vielen Reaktionen sehr scharf von einander unterscheiden. Befindet sich die NH_2-Gruppe in der Seitenkette, so haben wir es mit Basen der aromatischen Alkohole zu thun, mit Basen, welche ganz dem Aethylamin und seinen Homologen in der Fettreihe entsprechen.

$NH_2.C_6H_4.CH_3$ Toluidin — $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin.

Dem Aethylamin analog entsteht das Benzylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Salzsäureester des Benzylalkohols:

$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2(NH_2).HCl$$
Benzylchlorid — Salzsaures Benzylamin

bei der Zersetzung von Benzylcyanat mit Kali u. s. w.:

$$C_6H_5.CH_2.N.CO + 2KHO = C_6H_5.CH_2.NH_2 + K_2CO_3.$$

Das Benzylamin ist ein stark kaustischer Körper, der rothe Lackmustinktur bläut und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Seine Derivate entsprechen ganz jenen des Aethylamins. Mit dem Benzylamin isomer ist das Toluidin, welches als Diderivat des Benzols in drei isomeren Formen vorkommt. Das Amidoderivat des Benzols, $C_6H_5.NH_2$ heißt Anilin und kann natürlich keine isomeren Formen haben.

Das Anilin und seine Homologen, welche die NH_2-Gruppe im Kern enthalten, bläuen nicht die geröthete Lackmustinktur, ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich sehr wenig in Wasser (Benzylamin ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar). Noch auffallender ist das Verhalten beider Reihen von Basen gegen salpetrige Säure. Nur das Anilin und seine Homologen (mit NH_2 im Kern) liefern hierbei Azo- und Diazoderivate. Bei der großen Beständigkeit der aromatischen Haloïdderivate kann das Anilin nicht erhalten werden durch Behandeln von Chlorbenzol C_6H_5Cl u. s. w. mit Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe ein bequemes Mittel zur Darstellung des Anilins. Diese Reaktion ist von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt, welcher sie mittelst alkoholischen Schwefelammoniums ausführte: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 3H_2O + S_3$. Später sind eine Reihe ander Reagenzien aufgefunden worden, welche die gleiche Reduktion bewirken und billiger und bequemer in der Anwendung sind. So vor allem das von BÉCHAMP (*A. ch. ph.* [3] 42, 401) vorgeschlagene Gemenge von Eisenfeilspänen und Essigsäure. Noch eleganter wirkt das Gemenge von Zinn und conc. Salzsäure oder namentlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür. $C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5(NH_2) + 3SnCl_4 + 2H_2O$. Endlich verdient noch der Jodwasserstoff eine Erwähnung. Man wendet ihn für sich oder mit Phosphor gemengt an. $C_6H_5.NO_2 + 6HJ = C_6H_5.NH_2 + 3H_2O + J_6$. Für Versuche im Kleinen bleibt die Zinnchlorürlösung stets das ausgiebigste Reagenz.

Obgleich das Anilin nicht Lackmus bläut, trägt es doch einen ausgesprochen basischen Charakter. Es verbindet sich direkt mit Säuren zu sauer reagirenden, aber beständigen, Salzen. Es liefert Additionsprodukte mit Chloriden schwerer Metalle. Der Wasserstoff in der NH_2-Gruppe kann, genau wie beim Aethylamin, durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Dabei verleugnet das Anilin aber seine Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe nicht. Es liefert mit großer Leichtigkeit Substitutionsprodukte, d. h. Derivate, in welchen der Wasserstoff des Kerns durch Cl, Br, NO_2 u. s. w. vertreten ist. Ferner zeigen das Anilin und seine Derivate einen hohen Siedepunkt und geringe Löslichkeit in Wasser. Endlich ist es für das Anilin und seine Homologen charakteristisch, dass sie sich an der Luft bräunen.

Abgesehen von der Reihe des Anilins und des Benzylamins giebt es noch eine dritte Reihe isomerer Basen von der Formel $C_nH_{2n-5}N$, nämlich die Pyridinbasen.

1. **Anilin** (Amidobenzol) $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation des Indigo (Anil ist eine spanische Bezeichnung des Indigos) für sich (UNVERDORBEN, *P.* 8, 397) oder besser mit Kali (FRITZSCHE, *A.* 36, 84; 39, 76); findet sich im Steinkohlentheer (RUNGE, *P.* 31, 65; 32, 331) und im thierischen Oele (ANDERSON, *A.* 70, 32). Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin kann bewirkt werden (außer durch $(NH_4)_2S$, $SnCl_2$ u. s. w. — s. oben) durch Zink und Salzsäure (HOFMANN, *A.* 55, 200), durch Zinkstaub und Wasser (KREMER, *J.* 1863, 410), arsenige Säure und Natron (WÖHLER, *A.* 102, 127), Traubenzucker und conc. Kalilauge (VOHL, *J.* 1863, 410). — Anilin entsteht ferner bei der Destillation von Isatin (HOFMANN, *A.* 53, 11) oder o-Amidobenzoësäure $o-C_6H_4(NH_2).CO_2H$ mit Kali. — *Darstellung.* Die Darstellung des Anilins im Großen geschieht durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisendrehspänen und Salzsäure (oder Essigsäure). Man giebt

zuletzt Kalk hinzu und destillirt das Anilin ab. Wirken Essigsäure und Eisen unter Druck (von z. B. $8^1/_2$ Atmosphären) auf Nitrobenzol ein, so zerfällt das gebildete Anilin gröſstentheils gleich weiter in NH_3 und in Benzol. $C_6H_5.NH_2 + H_2 = C_6H_6 + NH_3$ (SCHEURER, *Bl.* 1862, 43). Diente zur Darstellung ein aus reinem Benzol bereitetes Nitrobenzol, so ist natürlich auch das erhaltene Anilin rein. Für die Zwecke der Farbenindustrie wird aber ein toluolhaltiges Benzol in Arbeit genommen, und das rohe, käufliche Anilin hält daher Toluidin beigemengt. Durch fraktionirtes Destilliren lässt sich wohl das meiste, aber nicht alles Toluidin wegschaffen. Die Scheidung des Anilins, namentlich vom o-Toluidin, ist bei den Toluidinen beschrieben. Bei Versuchen in kleinem Maſsstabe führt man das rektificirte Anilin in Acetanilid $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ über, reinigt dieses durch Destilliren, Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Wasser (oder 50 procentiger Essigsäure). Das reine (bei 112° schmelzende) Acetanilid wird durch Kochen mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure zerlegt (vrgl. STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425).

Anilin ist ein schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 182,5—182,6° bei 738,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 187); 183,7° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 221). Spec. Gew. = 1,0361 bei 0° (KOPP); 1,03790 bei 0° und 1,02763 bei 11,63° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —8° (LUCIUS, *B.* 5, 154). — Anilin löst sich in 31 Thln. Wasser von 12,5°. Beim Schütteln von Anilin mit Wasser löst sich Anilin im Wasser, das ungelöste Anilin hat aber ebenfalls Wasser aufgenommen. 100 Thle. einer wässrigen Anilinlösung halten bei 16° 3,11, bei 56° 3,58 und bei 82° 5,18 Thle. Anilin. — 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin halten bei 8° 4,58 Thle., bei 39° 5,43 und bei 68,6° 6,04 Thle. Wasser (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 709). Anilin mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Anilinlösung bläut zwar nicht die geröthete Lackmustinktur, aber der violette Farbstoff der Dahlien wird von Anilin in grün umgewandelt. Trotz dieser schwachen alkalischen Reaktion fällt das Anilin Eisenoxydul und -oxyd, Zinkoxyd und Thonerde aus ihren Salzen. Kali und Natron treiben das Anilin aus seinen Salzen aus, nicht aber Ammoniak; in der Wärme werden sogar Ammoniaksalze durch Anilin zerlegt.

Reaktionen auf Anilin. 1) Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb. 2) Mit Hypochloriten entsteht — in wässrigen Lösungen — eine purpurviolette Färbung (RUNGE). 3) Fügt man zur Lösung des Anilins in conc. Schwefelsäure einen Tropfen einer wässrigen Kaliumdichromatlösung, so entsteht eine blaue, bald verschwindende Färbung (BEISSENHIRZ, *A.* 87, 376). 4) Versetzt man eine sehr verdünnte wässrige Anilinlösung mit Chlorkalk und dann mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelammonium, so entsteht eine rosenrothe Färbung (noch bei 1 Thl. Anilin in 250000 Thln. Wasser) (JACQUEMIN, *B.* 9, 1433).

Verhalten des Anilins. Beim Durchleiten von Anilin durch eine glühende Glasröhre treten NH_3, CNH, C_6H_6 und Benzonitril $C_6H_5.CN$ auf (HOFMANN, *J.* 1862, 335). Schleimsaures Anilin liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol (löslich in Benzol) und $C_{16}H_{14}N_2$ (unlöslich in Benzol) (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). Beim Behandeln von Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure tritt, neben Ammoniak, wenig Chinon $C_6H_4O_2$ auf (HOFMANN, *J.* 1863, 415). — Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, liefert Anilin Chloranil $C_6Cl_4O_2$ und Trichlorphenol $C_6H_2Cl_3.OH$ (HOFMANN, *A.* 47, 67; 53, 28). — Kaliumpermanganat oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Azobenzol (GLASER, *A.* 142, 364), NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP *B.* 10, 1936; 11, 1202). — Kalium erzeugt mit Anilin NH_3 und Azobenzid; mit Aethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, $C_2H_5.NH_2$ und Azobenzid (GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* 28, 530). — Schwefel bildet beim Erhitzen mit Anilin Amidophenylsulfid (Thioanilin) $(C_6H_4.NH_2)_2.S$. — Anilin verbindet sich direkt mit Chloriden schwerer Metalle. Ebenso mit Alkyljodiden, indem hierbei Alkylderivate des Anilins entstehen. Sehr lebhaft wirken Säurechloride ein und bilden Anilide der Säuren. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Anilinsulfonsäure $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. — Das Verhalten des Anilins (und seiner Homologen) gegen salpetrige Säure ist eingehend bei den Azokörpern abgehandelt. — Mit Cyangas verbindet sich das Anilin direkt. Chlorcyan erzeugt Diphenylguanidin und, bei Gegenwart von Aether, Cyananilid. — CS_2 verbindet sich mit Anilin zu Thiocarbanilid. — Knallquecksilber wird von Anilin sehr heftig zerlegt unter Bildung von Phenylharnstoff, Diphenylguanidin und freiem Quecksilber. — Die Anilinfarben entstehen nur in vereinzelten Fällen aus reinem Anilin. Zu ihrer Darstellung (z. B. von Fuchsin) dient für gewöhnlich ein Gemenge von Anilin und Toluidin. Beim Erhitzen von reinem Anilin auf 230° mit CCl_4 entstehen Triphenylguanidin und Rosanilin; — mit $SnCl_4$: Violanilin, Mauvanilin (und Rosanilin?); — mit $SiCl_4$: Violanilin und Triphenylendiaminblau (GIRARD, PABST, *Bl.* 34, 38).

$C_6H_7N.HFl$ (BRAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — $C_6H_7N.HCl$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in groſsen Blättern. Schmelzp.: 192° (PINNER, *B.* 14, 1083). Spec. Gew. = 1,2215 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). —

$(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verdünnten oder warmen Lösungen) (HOFMANN, *A.* 47, 60). — $C_6H_7N.HClO_3$. Explodirt bei 75—76° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066). — $C_6H_7N.HClO_4$ (B., C.). — $C_6H_7N.HNO_3$. Entwickelt beim Erhitzen auf 190° Nitranilin (BÉCHAMP, *J.* 1861, 495). Spec. Gew. = 1,358 bei 4° (SCHRÖDER). — $C_6H_7N.HBr$ (H.). — $C_6H_7N.HJ$ (H.). — $C_6H_7N.HJO_3$. Spec. Gew.: = 1,48 bei 13° (BEAMER, CLARKE). — $2C_6H_7N.SO_2$(?) (SCHIFF, *A.* 140, 125). — $(C_6H_7N)_2.H_2S_2O_6$ (MALCZEWSKY, *Ж.* 11, 364). — $(C_6H_7N)_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew.: = 1,377 bei 4° (SCHRÖDER). — $(C_6H_7N)_6.3H_2SO_4.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 384). — Phosphate (NICHOLSON, *A.* 59, 213). $(C_6H_7N)_3.H_3PO_4$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, Aether und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. — $C_6H_7N.H_3PO_4$; — $C_6H_7N.HPO_3$. Amorph; — $(C_6H_7N)_2.H_4P_2O_7$. Nadeln, löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether.

Monochloressigsaures Anilin. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — Dichloressigsaures Anilin $C_6H_7N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.; 125°. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge zum Theil in HCl, Ameisensäure und Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ (CECH, SCHWEBEL, *B.* 10, 288; BEAMER, CLARKE). — Trichloressigsaures Anilin. Schmelzp.: 145° (BEAMER, CLARKE).

Oxalsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_2H_2O_4$. Trikline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 497). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen größtentheils in Wasser und Oxalanilid $(C_6H_5NH)_2.C_2O_2$ (GERHARDT; PIRIA, *J.* 1855, 540). — Bei der Destillation von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Oxalsäure (saures Anilinoxalat) entsteht wesentlich Formanilid $C_6H_5.NH(CHO)$, neben CO_2 und wenig CO, Diphenylcarbamid $(C_6H_5.NH)_2CO$, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (HOFMANN, *A.* 142, 121). — Citronensaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_8O_7$. Nadeln (PEBAL, *A.* 82, 91). Geht bei 140—150° in Citranilsäure $C_6H_5N.C_6H_6O_5$ über. — Schleimsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalldrusen; löslich in siedendem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 138). Spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Schleimsäureanilid und liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol, CO_2, H_2O und Anilin. — $(C_6H_7N)_2.H_4Cy_4.FeCy_2$; — $(C_6H_7N)_4.H_4Cy_4.FeCy_2$. Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (EISENBERG, *A.* 205, 269). — $(C_6H_7N.HCy)_2.PtCy_2$. Trikline Blättchen (SCHOLZ, *M.* 1, 904). — Benzolsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_5SO_3.H$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 201° (GERICKE, *A.* 100, 217).

Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen. Zinkanilid $(C_6H_5.NH)_2Zn$. *Bildung.* Aus Anilin und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). $2C_6H_5.NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.NH)_2Zn + 2C_2H_6$. — Zerfällt mit Wasser in Anilin und Zinkoxyd. — Die nachfolgenden Salze sind von SCHIFF (*J.* 1863, 413) dargestellt worden. $2C_6H_7N.ZnSO_4$. Kleine Tafeln. Giebt beim Versetzen mit KCl, KBr, KJ die weniger löslichen Verbindungen $2C_6H_7N.ZnCl_2$, $2C_6H_7N.ZnBr_2$, $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $2C_6H_7N.HgCl_2$. *Bildung.* Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Anilin und Sublimat (GERHARDT). — Krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln (FOSTER, *A.* 175, 30). — Werden die alkoholischen Lösungen siedend heiß gemischt, so scheidet sich ein feinpulvriger Niederschlag $C_6H_5.NH.HgCl$ ab (FOSTER). — $2C_6H_7N.3HgCl_2$(?) (HOFMANN). — $2C_6H_7N.HgBr_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112° Wird von siedendem Wasser zersetzt (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_6H_7N.HgJ_2$. Schmelzp.: 60° (KLEIN). — $2C_6H_7N.Hg(NO_3)_2$. Weißer Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit Wasser in. $C_6H_5.NH.HgNO_3 + {}^1/_2H_2O$ und zuletzt in $(C_6H_5N)_2.Hg_3(NO_3)_2 + 2H_2O$ über. — $2C_6H_7N.HgCy_2$. — $2C_6H_7N.Hg_2(NO_3)_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_4$. — $3C_6H_7N.AsCl_3$. Schmilzt gegen 90° und siedet unzersetzt bei 205—210°. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. Schmelzp.: 80°. — $3C_6H_7N.BiCl_3$; — $C_6H_7N.BiOCl$. — $2C_6H_7N.CoCl_2 + 2C_2H_5(OH)$. Blassrothe, blättrige Krystalle. Verliert an der Luft Alkohol und wird dann blau. Zersetzt sich mit Wasser in seine Bestandtheile. Auch beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem $PtCl_4$ fällt reines Anilinplatindoppelsalz nieder (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $3(C_6H_7N.HCN).CoCy_3$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_6H_7N.NiCl_2.2C_2H_5(OH)$. Apfelgrüner Niederschlag. Verliert bei 100° Alkohol und wird gelbgrün (LIPPMANN, STRECKER). — $2C_6H_7N.CuCl_2$. Wird als brauner, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und $CuCl_2$ (DESTREM, *Bl.* 30, 482); — $2(C_6H_7N.HCl).CuCl_2$ (DESTREM). — $2C_6H_7N.CuSO_4$ (GERHARDT).

$2(C_6H_5.NH_2).PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht direkt aus Anilin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 176); aus $P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$ und Anilin (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Violettes oder rosafarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in kochendem Anilin und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Wird von HCl und verdünnter Salpetersäure nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr auf 100°, in salzsaures Anilin und REISET'sches Chlorid $4NH_3.PtCl_2$. — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl_2.C_6H_7N.HCl$; — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $2P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.C_6H_7N$; — $P(OC_2H_5)_3.Pt(OH)_2.C_6H_7N$; — $P_2O(N.H.C_6H_5)_4.PtCl.OH$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298).

Trinitrobenzolanilin $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3$ *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und Trinitrobenzol (HEPP, *Bl.* 30, 5). — Rothe Nadeln. Schmelzp.:

123—124°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (Abscheidung und Reindarstellung von Trinitrobenzol). Verliert an der Luft und beim Waschen mit Alkohol Anilin.

Substitutionsprodukte des Anilins entstanden durch Vertretung von Wasserstoff im aromatischen Kern. Chlor, Brom und Jod wirken direkt subtituirend auf Anilin ein. Da aber die Einwirkung eine heftige ist und zu grofsen Mengen von Nebenprodukten Veranlassung gibt, so führt man zunächst ein Säureradikal in das Anilin ein und behandelt das entstandene Anilid (am besten Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$) mit Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure. Das entstandene substituirte Anilid wird dann durch ein Alkali zerlegt. Oder zweckmäfsiger, man erhitzt das Anilid mit conc. Schwefelsäure, versetzt mit Wasser und überschüssigem Alkali und zieht das substituirte Anilin durch Schütteln mit Aether aus. — Durch direktes Chloriren oder Bromiren von Acetanilid können nur bis zu 3 Atomen Chlor oder Brom in das Anilin eingeführt werden, geht man aber vom m-Chloranilin aus, so kann Tetrachloranilin erhalten werden.

Das zweite Verfahren der Bildung substituirter Aniline besteht in der Reduktion von substituirten Nitrobenzolen durch Zinnchlorür (Zinn und Salzsäure). $C_6H_4Cl(NO_2) + 6H = C_6H_4Cl.NH_2 + 2H_2O$. Um auf diese Weise aus Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ Nitranilin darzustellen muss aber Schwefelammonium angewendet werden.

Endlich können substituirte Aniline auch durch Erhitzen von substituirten Nitrobenzolen mit Ammoniak gebildet werden. $C_6H_4Cl(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + HCl$. Diese Reaktion gelingt nur, wenn wenigstens eine Nitrogruppe im Bezolderivat vorhanden ist. Je mehr negative Elemente (Cl, NO_2..) vorhanden sind, um so leichter wirkt das Ammoniak ein. Während z. B. $C_6H_4Cl(NO_2)$ nur langsam mit NH_3 reagirt, erfolgt die Umwandlung bei $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ sehr leicht. Dabei kommt es aber sehr darauf an, wie die NO_2-Gruppe zum Cl, Br, J gelagert ist. Liegen NO_2 und Cl neben einander, so erfolgt der Austausch von Cl gegen NH_2 viel leichter. o-$C_6H_4Cl.NO_2$ wird von NH_3 viel leichter angegriffen als p-$C_6H_4Cl.NO_2$. In diesen und ähnlichen Fällen wird fast stets das Chlor (resp. Br, J) gegen NH_2 ausgetauscht. Nur ganz ausnahmsweise tritt die NO_2-Gruppe mit dem Ammoniak in Wechselwirkung.

Durch den Eintritt von 1 Atom Cl, Br oder J an die Stelle von Wasserstoff wird der basische Charakter des Anilins nur wenig abgeschwächt. Die Chloraniline $C_6H_4Cl.NH_2$ sind kräftige Basen, die mit Säuren beständige Salze liefern. Das Dichloranilin verbindet sich zwar noch mit Säuren, seine Salze mit flüchtigen Mineralsäuren zersetzen sich aber zum gröfsten Theile beim Abdampfen. Das Trichloranilin endlich ist ein völlig neutraler Körper. Die Gegenwart der NH_2-Gruppe kann aber in demselben noch immer leicht durch Behandeln mit Chloracetyl nachgewiesen werden. Es entsteht dann Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$. Viel stärker werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt durch den Eintritt der NO_2-Gruppe. Das Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ verbindet sich bereits nicht mehr mit Säuren, und das Trinitranilin trägt den ausgesprochenen Charakter eines Säureamides. Wie Letztere zerfällt es beim Kochen mit Alkalien in NH_3 und eine Säure (Trinitrophenol). $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Monochloranilin $C_6H_4Cl.NH_2$. Das p-Chloranilin ist eine stärkere Base als das m- oder o-Chloranilin. Beim Neutralisiren von wässrigen Lösungen dieser Basen mit Salzsäure werden folgende Wärmemengen entbunden (LUGININ, *B.* 10, 974):

Anilin:	— 7,436 Cal.		
p-Chloranilin:	— 7,198	p-Nitranilin:	— 1,811
m-Chloranilin:	— 6,604		
o-Chloranilin:	— 6,274.		

Chloraniline: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 27.

1. o-Chloranilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Chlornitrobenzol. — Weil o-$C_6H_4Cl(NO_2)$ nur sehr schwer frei von p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ zu erhalten ist, so enthält das o-Chloranilin stets p-Chloranilin beigemengt. Man versetzt es daher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Das p-Chloranilin bleibt gröfstentheils im Rückstande. Oder: man giefst 1 Thl. des rohen o-Chloranilins in eine heifse Lösung von 2 Thln. Pikrinsäure in 5 Thln. Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Pikrat des o-Chloranilins. — Oder man stellt Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ dar und krystallisirt dasselbe aus Benzol (C_6H_6) um. Zunächst krystallisirt das sehr viel schwerer lösliche Anilid des p-Chloranilins. Das o-Chloracetanilid zerlegt man durch Destillation mit Natronlauge.

o-Chloranilin ist flüssig und erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 207° (i. D.). Spec. Gew. = 1,2338 bei 0°. — $C_6H_6ClN.HCl$. Grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser

von 15,2° lösen 11,96 Thle. Salz. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 13,5° lösen 10,2 Thle. Salz. — Das **Pikrat** ist in heißem Wasser etwas löslich, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es viel weniger löslich als das Pikrat des p-Chloranilins.

2. **m-Chloranilin.** *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl.NO_2$ und $SnCl_2$. — Flüssig. Siedep.: 230° (i. D.) bei 767,3 mm. Spec. Gew. = 1,2432 bei 0°. Ziemlich starke Base; die Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zerlegt. — $C_6H_6ClN.HCl$. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3. **p-Chloranilin.** *Bildung.* Ist das erste Einwirkungsprodukt von Chlor auf Anilin (MILLS, *J.* 1860, 349); entsteht auch der Destillation von Chlorisatin mit Kali (HOFMANN, *A.* 53, 1). — *Darstellung.* Man reducirt p-Chlornitrobenzol mit Zinnchlorürlösung.

Rhombische Prismen (GROTH, *B.* 3, 453). Schmelzp.: 69,69° (MILLS, *A.* 176, 355); Siedep.: 230—231° (i. D.). Sublimirtes p-Chloranilin schmilzt bei 70—71°. Kräftige Base, doch reagiren die Salze sauer; Thonerde- und Zinklösungen werden von p-Chloranilin nicht gefällt.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6ClN.HCl$. Sehr schöne, große Krystalle. — $(C_6H_6ClN.HCl)_2PtCl_4$. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Große Blätter. 100 Thle. Wasser von 12,5° lösen 6,74 Thle. Salz (B., K.). — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — **Dioxalat** $C_6H_6ClN.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Dichloraniline $C_6H_3Cl_2.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215).

1. **o-Dichloraniline.** a) **Unsymmetrisches** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus (a-)o-Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 43°); beim Chloriren von m-Chloranilin. — Lange breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71,5°. Siedep.: 272°. Schwer löslich in Ligroïn. Ziemlich starke Base; das **Sulfat** wird beim Kochen mit Wasser nur allmählich zerlegt. Ersetzt man im (a-)o-Dichloranilin die NH_2-Gruppe durch Chlor, so resultirt gewöhnliches (a-)Trichlorbenzol.

b) **Benachbartes Dichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Durch Reduktion des benachbarten o-Dichlornitrobenzol, welches beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von $SbCl_3$ entsteht, aber nicht isolirt werden konnte. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 23—24°. Siedep.: 252°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht benachbartes Trichlorbenzol.

2. **m-Dichloraniline.** a) **Unsymmetrisches** (gewöhnliches) **m-Dichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Einwirkung von 2 Mol. Chlor auf 1 Mol. Acetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 245° (i. D.). Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit m-Dichlorbenzol. — $C_6H_5Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS, *A.* 121, 268).

b) **Symmetrisches m-Dichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Reduciren von symmetrischem m-Dichlornitrobenzol (WITT, *B.* 8, 145). — Nadeln. Schmelzp.: 50,5°. Siedep.: 259—260° (B., K.).

c) **Benachbartes m-Dichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Aus benachbartem m-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 71°) und $SnCl_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 39°.

3. **p-Dichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 55°) (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 15, 252). Beim Chloriren von m-Chloranilin. Aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure bei 240—250° (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 209). — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50°. Siedep.: 251°.

Trichloraniline $C_6H_2Cl_3.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 230).

1. **Gewöhnliches Trichloranilin** (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Chloriren von Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 35); aus Anilin und $SO_2.Cl_2$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77,5°. Siedep.: 262° (i. D.) bei 746,0 mm von 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit s-Trichlorbenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Chlor unsymmetrisches Tetrachlorbenzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° in N und in C_6Cl_6 (RUOFF).

2. **Trichloranilin aus a-Trichlorbenzol** (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Reduciren von (a-)Trichlornitrobenzol (NO_2 : Cl_3 = 1 : 2 : 4 : 5 (Schmelzp.: 58°) (LESIMPLE, *A.* 137, 125). Beim Chloriren von m-Chloranilin, p-Dichloranilin und (a-)o-Dichloranilin. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Siedet gegen 270° (LESIMPLE). Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht s-Tetrachlorbenzol.

3. **Trichloranilin aus v-Trichlorbenzol** (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chloranilin' oder (a)-o-Dichloranilin; aus v-Trichlor-v-Nitrobenzol und $SnCl_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67,5°. Siedep.: 292° (i. D.) bei 774,0 mm. Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit v-$C_6H_3Cl_3$ und beim Austausch von NH_2 gegen Chlor v-$C_6H_2Cl_4$.

Tetrachloraniline $C_6HCl_4.NH_2$.

1. Symmetrisches ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Reduktion von (s-)Tetrachlornitrobenzol (Lesimple, *Z.* 1868, 227). — Schmelzp.: 90°.

2. Unsymmetrisches ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chloranilin (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 236). — Schmelzp.: 88°. Geht durch Salpetrigäther in a-Tetrachlorbenzol über.

3. Benachbartes ($NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)Tetrachlornitrobenzol (B., K.). — Schmelzp.: 118°.

Pentachloranilin $C_6Cl_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pentachlornitrobenzol (Jungfleisch).

Monobromaniline $C_6H_4Br.NH_2$.

1. o-Bromanilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.: 31—31,5°; siedet unzersetzt bei 250—251° (Fittig, Mager, *B.* 7, 1179).

2. m-Bromanilin. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.: 18—18,5°. Siedep.: 251° (Fittig, Mager, *B.* 8, 364).

3. p-Bromanilin. *Bildung.* Aus p-Bromnitrobenzol durch Reduktion; beim Bromiren von Anilin (Kekulé, *Z.* 1866, 687) oder besser von Acetanilid (Mills, *J.* 1860, 349). — Rhombische Krystalle (Arzruni, *A.* 188, 23). Schmelzp.: 63° (Fittig, Mager, *B.* 7, 1176); 66,4° (Körner, *J.* 1875, 342). Siedet nicht unzersetzt. Zerfällt bei mehrfacher Destillation in Anilin, gewöhnliches Di- und in Tribromanilin. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—160° erfolgt Spaltung in Anilin und Dibromanilin (Fittig, Büchner, *A.* 188, 23). — Natrium in eine ätherische Lösung von p-Bromanilin eingetragen, erzeugt Azobenzol aber kein Benzidin (Anschütz, Schultz, *B.* 9, 1398). — Ganz ebenso verhalten sich o-Brom- und m-Chloranilin zu Natrium (A., S., *B.* 10, 1802).

Salze: Hofmann, *A.* 53, 43. — $C_6H_4Br.NH_2.HCl$. Große monokline Krystalle. — $(C_6H_4Br.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_6H_4Br.NH_2)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromaniline $C_6H_3Br_2.NH_2$.

1. o-Dibromanilin (Unsymmetrisches) ($NH_2 : Br : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Aus o-Dibromnitrobenzol (Körner, *J.* 1875, 305). — Schmelzp.: 80,4°. Besitzt basische Eigenschaften.

2. m-Dibromaniline. a) Unsymmetrisches (gewöhnliches) ($NH_2 : Br : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Destillation von Dibromisatin (Hofmann, *A.* 53, 47) oder Dibromacetanilid (Griess, *A.* 121, 266), dargestellt aus p- oder o-Bromacetanilid, mit Kali. Durch Reduktion von m-Dibromnitrobenzol (Körner, *J.* 1875, 343; Wurster, *B.* 6, 1491); beim Erhitzen von Azoxybenzid mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,38) im Rohr (Sendziuk, *Z.* 1870, 266). Aus Nitrobenzol und HBr wird bei 185—190° Di- und Tribromanilin erhalten (Baumhauer, *B.* 2, 122). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 79,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombenzol (Meyer, Stüber, *A.* 165, 169; Wurster, *B.* 6, 1486) und beim Austausch von NH_2 gegen Brom a-Tribrombenzol (Schmelzp.: 43°) (Wurster). — Führt man das Dibromanilin in das salpetersaure Diazosalz $C_6H_3Br_2N_2.NO_3$ über und erhitzt Letzteres mit Wasser, so entsteht kein Dibromphenol, sondern m-Dibrombenzol (Wroblevsky, *B.* 7, 1061). — $C_6H_3Br_2.NH_2.HCl$. Palmzweigartige Krystalle (H.). — $(C_6H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (Griess). — $(C_6H_5Br_2N)_2.H_2SO_4$ (Sendziuk).

b) Symmetrisches m-Dibromanilin ($NH_2 : Br : Br = 1:3:5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von symmetrischem m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°) (Körner, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 56,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Br s-Tribrombenzol.

3. p-Dibromanilin ($NH_2 : Br : Br = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibromnitrobenzol (Meyer, Stüber, *A.* 165, 180). — Schmelzp.: 51—52°.

Tribromaniline $C_6H_2Br_3.NH_2$.

1. Symmetrisches (gewöhnliches) Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von Anilin (Fritzsche, *A.* 44. 291; Hofmann, *A.* 53, 50), p- oder o-Bromanilin (Körner, *J.* 1875, 342). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit HBr auf 190°, neben (a-)m-Dibromanilin (Baumhauer). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 118° (Körner); 119—120° (Fittig, Büchner, *A.* 188, 26); siedet unzersetzt bei 300° (Fritzsche). Giebt mit Salpetrigäther s-Tribrombenzol (Meyer, Stüber, *B.* 4, 962) und beim Austausch von NH_2 gegen Br a-Tetrabrombenzol (Wurster, Nölting, *B.* 7, 1564). Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. (a-)Benachbartes Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°) (Körner, *J.* 1875, 311). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 130°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Verbindet sich leicht mit Säuren (Unterschied von s-Tribromanilin).

s-Tetrabromanilin $C_6HBr_4.NH_2$ ($NH_2 : Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromanilin oder von p-Dibromanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). — Nadeln. Schmelzp.: 115,3° (K.), 116—117° (W., N.). Giebt mit Salpetrigäther s-Tetrabrombenzol.

Pentabromanilin $C_6Br_5.NH_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von (s)-m-Dibromanilin (Schmelzp.: 56,5°) (KÖRNER, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Wird von Salpetrigäther unter gewöhnlichem Druck nicht angegriffen.

Chlorbromanilin. o-Chlor-p-Bromanilin $C_6H_3ClBr.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Bromanilin, bei heftiger Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Bromnitrobenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 312; FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 14); beim Chloriren von p-Bromanilin (F., B.). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 69—69,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — $C_6H_5ClBrN.HCl$.

Dichlor-p-Bromanilin $C_6H_2Cl_2Br.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br : Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Bromanilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 22). Krystalle. — Schmelzp.: 93,5°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

p-Chlordibromanilin $C_6H_2ClBr_2.NH_2$ ($NH_2 : Br : Cl : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chloranilin (HOFMANN, *A.* 53, 38). — Indifferente Krystalle.

Jodaniline $C_6H_4J.NH_2$. 1. m-Jodanilin. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218). Blättchen. Schmelzp.: 25°.

2. p-Jodanilin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 61); durch Reduktion von p-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218; KEKULÉ, *Z.* 1866, 687). — *Darstellung.* Man kocht p-Jodacetanilid mit conc. Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 60°. Fällt Thonerdelösung, aber nicht Zink- oder Eisenoxydlösung. — Beim Erhitzen mit Jodäthyl entsteht Aethyl- und Diäthylanilin, neben freiem Jod (HOFMANN, *J.* 1864, 421). — Mit Chlor oder Brom entsteht Trichlor-, resp. Tribromanilin.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6JN.HCl$. — $(C_6H_6JN.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_6H_6JN)_2.H_2SO_4$. — $(C_6H_6JN)_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe Jodanilin soll aus Anilin und Jodcyan entstehen, nur wird dafür der Schmelzpunkt von 83° angegeben (RABE, *B.* 10, 1717).

m-Dijodanilin $C_6H_3J_2.NH_2$ ($NH_2 : J : J = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5NH.HgCl$ mit alkoholischem Jod (RUDOLPH, *B.* 11, 78); beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden aber schon durch kaltes Wasser zerlegt. Giebt mit Salpetrigäther m-Dijodbenzol. — Salze: RUDOLPH. — $C_6H_5J_2N.HCl$ — $(C_6H_5J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_5J_2N.HNO_3$. — $(C_6H_5J_2N)_2.2H_2SO_4$.

s-Trijodanilin $C_6H_2J_3.NH_2$ ($NH_2 : J : J : J = 1:2:4:6$). *Bildung.* 3 Mol. Chlorjod werden in eine salzsaure Anilinlösung geleitet (STENHOUSE, *A.* 134, 213; MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 111). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitranilin. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Nitriren von Acetanilid; aus o-$C_6H_4Br(NO_2)$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114); aus o-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKI, *A.* 174, 278); durch Reduktion von o-Dinitrobenzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1374). — Orangelbe Nadeln. Schmelzp.: 71,5° (KÖRNER).

2. m-Nitranilin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion des m-Dinitrobenzols (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 215). — *Darstellung.* Man übergießt 10 Thle. m-Dinitrobenzol mit 30 Thln. Alkohol (von 90°), giebt 5 g conc. Ammoniak hinzu und leitet unter zeitweisem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme um 6 Thle. erfolgt. Dann fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, das m-Nitranilin. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 44). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109,9° (KÖRNER); 114° (HÜBNER, *B.* 10, 1716). Siedep.: 285° (M., H.). Spec. Gew. = 1,430 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt brennend süfs. Fällt keine Metallsalze. Löslich bei 18,5° in 600 Thln. Wasser. Wird durch Kochen mit Natron nicht zerlegt (WAGNER, *B.* 7, 77). $C_6H_6(NO_2)N.HCl$. — $[C_6H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. — $[C_6H_6(NO_2)N]_2.C_2H_2O_4$.

3. p-Nitranilin. *Bildung.* Beim Nitriren von Aniliden (ARPPE, *A.* 93, 357; HOFMANN, *J.* 1860, 349); aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKY, *A.* 174, 281); durch Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871). Aus p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ und Ammoniak (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Acetanilid in 3 Thle. kalt-

gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, versetzt, nach erfolgter Lösung, mit Eiswasser und filtrirt das p-Nitracetanilid ab. Aus dem Filtrat wird durch Chloroform das o-Acetanilid ausgeschüttelt (GRETHEN, *B.* 9, 775; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 83). Man zersetzt beide Acetylderivate durch Kochen mit starker Salzsäure (WITT, *B.* 8, 144). — Anilinsulfat wird in viel kalter conc. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise, bei starker Abkühlung, mit der berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit H_2SO_4 stark verdünnter, Salpetersäure zusammengebracht. Man fällt mit Eiswasser, neutralisirt mit Soda und destillirt: o- und m-Nitranilin gehen mit den Wasserdämpfen über, p-Nitranilin bleibt zurück. Man krystallisirt die Basen aus Benzol (oder Wasser) um (HÜBNER, *B.* 10, 1716). — Lange gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt monoklin (BODEWIG, *J.* 1879, 416). Schmelzp.: 147° (HÜBNER). Spec. Gew. = 1,424 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Löslich in 45 Thln. kochendem und in 1250 Thln. Wasser von 18,5° (ARPPE). Fast geschmacklos. Sehr schwache Base. Das salzsaure Salz wird durch Wasser völlig zerlegt. p- und o-Nitranilin verbinden sich nicht mit Jodäthyl (HOFMANN, *J.* 1863, 421). — Beim Kochen von p-Nitracetanilid mit conc. Natronlauge wird p-Nitrophenol gebildet (WAGNER, *B.* 7, 76). — Salze: ARPPE. — $C_6H_6(NO_2)N.HCl$. Große Tafeln. — $[C_6H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$; — $C_6H_6(NO_2)N.HCl.PtCl_4$. — $[C_6H_6(NO_2)N]_2.H_2SO_4$.

Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. 1. Unsymmetrisches m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Zerlegen von Dinitrosuccinanil (GOTTLIEB, *A.* 85, 24) oder besser Dinitracetanilid $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ mit Kali (RUDNEW, *Z.* 1871, 202); aus (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 233) oder besser (a-)Brom-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (CLEMM, *J. pr.* (2) 1, 145); aus Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ (Schmelzp.: 86—87°) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SALKOWSKY, *A.* 174, 263). — *Darstellung.* Aus $C_6H_3Br(NO_2)_2$ und NH_3. — Gelbe, bläulich schimmernde, monokline Krystalle. Schmelzp.: 175° (R.); 182° (SCHAUMANN, *B.* 12, 1345). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem. 1000 Thle. Weingeist (von 88%) lösen bei 18° 5,8 Thle. (RUDNEW); 1 Thl. löst sich in 132,6 Thln. Alkohol (von 95%) bei 21° (SALKOWSKY, *A.* 174, 274). Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt mit Salpetrigäther m-Dinitrobenzol. — Beim Kochen mit conc. Kalilauge tritt Spaltung in NH_3 und m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°) ein (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht eine rothe Färbung (Empfindliche Reaktion) (WILLGERODT, *B.* 10, 1686).

2. Benachbartes m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Aus dem Dinitroanisol (Schmelzp.: 116°) ($OCH_3 : NO_2 NO_2 = 1:2:6$) und Ammoniak bei 130° (SALKOWSKY, *A.* 174, 273); aus (v-)m-Dijod-Nitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 170—180° (KÖRNER, *J.* 1875, 345). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°. 1 Thl. löst sich in 192 Thln. Alkohol von 95% bei 21°. Giebt mit Salpetrigäther, bei 130° im Rohr, m-Dinitrobenzol (S.).

Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2(NH_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlortrinitrobenzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (PISANI, *A.* 92, 326) und auf Pikrinsäureäther. — Dunkelgelbe, bläulich schimmernde, monokline Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 188°. — Wird von Zinn und Salzsäure zu Diamidooxyphenol $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$ reducirt (SALKOWSKY, *A.* 174, 261). — Salpetrigäther wirkt selbst bei 160° nicht ein (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 187).

Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen. Trinitranilin verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Kohlenwasserstoffen (PALM, LIEBERMANN, *B.* 8, 378) und mit Basen (MERTENS, *B.* 11, 843).

Benzoltrinitranilin $C_6H_6.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Hellgelbe Prismen, die rasch an der Luft verwittern (M.).

Toluoltrinitranilin $C_7H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$.

Anilintrinitranilin $C_6H_5.NH_2.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Schwarze Prismen. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Alkohol (M.).

Chlornitraniline $C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98; *Ж.* 9, 99).

1. Derivate des o-Chloranilins. Beim Nitriren des o-Chloracetanilids (10 Thle. desselben werden in ein abgekühltes Gemisch von 15 Thln. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,52] und 30 Thln. Schwefelsäure allmählich eingetragen; man fällt mit Schnee) bilden sich zwei Chlornitracetanilide, die man durch Destillation mit Natron zerlegt. Die überdestillirten Basen trennt man durch Ligroïn. Erst krystallisirt o-Chlor-m-Nitranilin.

a) o-Chlor-m-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1:2:5$). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117—118°. Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol.

b) o-Chlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1:2:4$). Entsteht nur in kleiner Menge. — Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol. Dieses Chlornitranilin wurde nicht rein dargestellt. Es ist daher möglich, daſs es identisch ist mit dem Produkte der Einwirkung

von (alkoholischem) Ammoniak auf o-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4$) bei 210°. Das auf diese Art dargestellte Chlornitranilin bildet hellgelbe Nadeln, die bei 104—105° schmelzen; beim Behandeln mit Salpetrigäther liefert es m-Chlornitrobenzol.

2. Derivate des m-Chloranilins. Beim Nitriren von m-Chloracetanilid (in der beim o-Chloracetanilid angegebenen Weise) entstehen ebenfalls zwei Chlornitraniline. Man spaltet die Acetylderivate durch Erhitzen mit Ammoniak bei 160° und trennt die Basen durch Destillation mit Wasserdampf. Das m-Chlor-o-Nitranilin verflüchtigt sich allein.

a) m-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:6$). Entsteht auch aus m-Dichlornitrobenzol ($Cl:Cl:NO_2 = 1:3:6$) (Schmelzp.: 33°) mit alkoholischem Ammoniak bei 160° (Körner, *J.* 1875, 351) und aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($NO_2:NO_2:Cl = 1:2:4$) (Schmelzp.: 39°) und Ammoniak (Laubenheimer, *B.* 9, 1826). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol. Durch Reduktion kann daraus o-Phenylendiamin erhalten werden.

b) m-Chlor-p-Nitranilin ($NH_2:Cl:NO_2 = 1:3:4$). Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Giebt mit Salpetrigäther o-Chlornitrobenzol.

3. Derivat des p-Chloranilins. p-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2:NO_2:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Chloracetanilid; aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Körner, *J.* 1875, 351). — Orangerothe, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol und durch Reduktion und Behandlung mit Natriumamalgam o-Phenylendiamin.

Chlordinitranilin $C_6H_2Cl(NO_2)_2NH_2$ ($NH_2:NO_2:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp. 104°) und alkoholischem Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 352); beim Chloriren von (v-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 138°); aus β-Chlordinitrophenolmethyläther $C_6H_2Cl(NO_2)_2.OCH_3$($OCH_3:NO_2:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$) (Schmelzp.: 65,4°) und Ammoniak (Körner). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 144,7°. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge rasch in Chlordinitrophenol über.

Dichlornitranilin $C_6H_2Cl_2(NO_2).NH_2$ (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 221).

1. Derivate des o-Dichloranilins. a) Symmetrisches o-Dichlor-Nitranilin ($NH_2:Cl:Cl:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Aus a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 200°. Beim Nitriren von (a-)o-Dichloracetanilid, neben einer isomeren Verbindung. Man trennt beide Acetylderivate durch Alkohol; jenes des o-Dichlor-(s-)Nitroanilins ist darin weniger löslich. Die Acetylderivate werden durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure gespalten. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 58°).

b) Benachbartes o-Dichloranilin (?) ($NH_2:NO_2:Cl:Cl = 1:2(?):3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Dichloracetanilid. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.

c) Benachbartes (v-)o-Dichlornitranilin ($NH_2:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:3:6$). *Bildung.* Aus v-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 55—56°) und alkoholischem Ammoniak bei 210°. — Hellgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 162—163°. Giebt mit Salpetrigäther o-Dichlor-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 43°).

2. Derivate des m-Dichloranilins. a) (s-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2:NO_2:Cl:Cl = 1:2:3:5$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dichlor-p-Nitrobenzol. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 33°).

b) (s-)m-p-Nitr-Dichloranilin ($NH_2:Cl:NO_2:Cl = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chloracetanilid, neben dem o-Derivat. Man trennt das Gemenge durch CS_2, worin sich nur m-Dichlor-o-Nitroacetanilid löst. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-v-Nitrobenzol (Schmelzp.: 71°).

c. (a-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dichloracetanilid ($NH_2:Cl:Cl = 1:2:4$) (Witt, *B.* 7, 1603), oder Chloriren von p-Chlor-o-Nitroacetanilid ($NH_2:NO_2:Cl = 1:2:4$) (Witt, *B.* 8, 820). Das Acetylderivat wird mit Salzsäure auf 150—180° erhitzt. — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

d. (v-)m-Dichlor-p-Nitranilin ($NH_2:Cl:NO_2:Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Nitranilin (Körner, *J.* 1875, 323; Witt, *B.* 8, 143). — Citronengelbe, kurze Nadeln. Schmelzp.: 188°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

3. Derivate des p-Dichloranilins. a) Symmetrisches p-Dichlornitroanilin ($NH_2:Cl:NO_2:Cl = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dichloracetanilid entstehen zwei Dichlornitroacetanilide, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Das darin leichter lösliche Acetylderivat entspricht dem p-Dichlor-(s-)Nitranilin. Die Anilide werden durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 100° gespalten. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol,

ziemlich schwer in Essigsäure (von 50%), fast gar nicht in Ligroïn. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol.

b) Benachbartes p-Dichlornitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2$ = 1 : 2 : 5 : 6). *Bildung.* Entsteht, neben dem (s-)Derivat, beim Nitriren von p-Dichloracetanilid (B., K.); aus p-Dichlor-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 150—160° (?) (Körner, *J.* 1875, 352). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem Ligroïn. Giebt mit Salpetrigäther p-Dichlornitrobenzol. Durch Einführung von Chlor an die Stelle von NH_2 entsteht a-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 88—89°).

Dichlordinitranilin $C_6H(NO_2)_2Cl_2.NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : NO_2$ = 1 : 2(?) : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)o-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), neben zwei isomeren Dichlornitroacetaniliden. Aus der alkoholischen Lösung des Gemenges krystallisiren zunächst die Dichlormononitroacetanilide aus (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 227). Das Acetylderivat wird durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerlegt. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127—128°

Trichlornitranilin $C_6HCl_3(NO_2).NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : Cl$ = 1 : 2 (?) : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)Trichloracetanilid (Schmelzp.: 184—185°) (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 235). Um die Acetylgruppe zu eliminiren, wird das Acetylderivat mit Salzsäure auf 100° erhitzt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Bromnitraniline $C_6H_3Br(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des o-Bromanilins. o-Brom-p-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Bromacetanilid; aus o-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 58,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (Körner, *J.* 1875, 350); beim Bromiren von p-Nitrobenzanilid (Hübner, *B.* 10, 1709). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 104,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. Geht durch totale Reduktion in p-Phenylendiamin über.

2. Derivat des m-Bromanilins. m-Brom-(a-)o-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2$ = 1 : 3 : 6). Aus m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 61,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 160° (Wurster, *B.* 6, 1542; Körner, *J.* 1875, 348); aus Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 56,4°) und alkoholischem Ammoniak bei 180° (Körner, *J.* 1875, 333). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 151,4°. Giebt mit Salpetrigäther p-Bromnitrobenzol. Bei totaler Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Bei längerem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wird ein bei 81,4° schmelzendes Bromdinitrophenol gebildet.

3. Derivat des p-Bromanilins. p-Brom-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromacetanilid (Hübner, Retschy, *B.* 6, 796); beim Erhitzen von p-Dibromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° (Meyer, Wurster, *A.* 171, 59); aus p-Chlorbromnitrobenzol (Schmelzp.: 68,6°) und Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 328). — Orangegelbe Nadeln. Sublimirbar. Schmelzp.: 111,4° (Körner). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. — Bei der Reduktion und Elimination des Broms entsteht o-Phenylendiamin.

Bromdinitraniline $C_6H_2Br(NO_2)_2.NH_2$.

1. (a-)Brom-m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Dinitranilin (Körner, *J.* 1875, 350). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 144°. Wird von Salpetrigäther nicht verändert. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 118,2°).

2. Bromdinitranilin (?). *Bildung.* Aus -m-Dibromdinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 333). — Lange, flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 178,4°.

3. Bromdinitranilin aus p-Dibrom-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (Austen, *B.* 9, 919). — Orangerothe Schuppen. Schmelzp.: 160°.

Dibromnitraniline $C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des (a-)m-Dibromanilins ($NH_2 : Br : Br : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (gewöhnlichem) m-Dibromacetanilid und Zerlegen des Nitroproduktes mit Ammoniak bei 150° (Remmers, *B.* 7, 349); beim Bromiren von o-Nitranilin; aus Dibrom-o-Nitroanisol oder Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 119,5°) und alkoholischem Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 347). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 127,3°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenzol.

2. Derivat des (v-)m-Dibromanilins ($NH_2 : Br : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitranilin (Wurster, Nölting, *B.* 7, 1564); aus (v-)Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 112°) und alkoholischem Ammoniak bei 150°; aus Dibrom-p-Nitroanisol ($OCH_3 : Br : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4 : 6) und alkoholischem Ammoniak (Körner, *J.* 1875, 346). — Lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenzol. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht (v-)Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 112°).

3. Derivat des p-Dibromanilins. *Bildung.* Aus p-Dibrom-α-Dinitrobenzol

(Schmelzp.: 159°) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 622). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 75°. Giebt mit Amylnitrit p-Dibromnitrobenzol.

Tribromnitraniline $C_6HBr_3(NO_2).NH_2$.

1. Tribrom-m-Nitranilin (NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 347). — Grünlich-gelbe, leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Giebt mit Salpetrigäther s-Tribromnitrobenzol. Wahrscheinlich entsteht dasselbe Tribromnitranilin bei der Einwirkung von Brom auf m-Diazoamidonitrobenzol (GRIESS, *Phil. Trans.* 3, (1864), 709). $C_{12}H_9(NO_2)_2N_3 + 8Br = C_6H(NO_2)Br_3.NH_2 + C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3 + 2HBr$.

2. (s-)Tribromnitranilin (NH_2:Br:NO_2:Br:Br = 1:2:3:4:6). *Bildung.* (s-)Tribromacetanilid wird mit rauchender Salpetersäure mäßsig erwärmt und das Produkt mit Ammoniak auf 180—200° erhitzt (REMMERS, *B.* 9, 351). — Breite gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Theoretisch sollte dieses Tribromnitranilin mit jenem aus m-Nitranilin identisch sein. Die Angaben von KÖRNER und REMMERS deuten aber auf ganz verschiedene Körper.

3. (v-)Tribromnitranilin (NH_2:Br:Br:Br:NO_2 = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Beim Einleiten von Brom in m-Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°). — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,4°. Giebt mit Salpetrigäther (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°).

Chlorbromnitranilin $C_6H_2ClBr(NO_2).NH_2$(NH_2:NO_2:Cl:Br = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 116,4°) (KÖRNER, *J.* 1875, 352). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106,4°. Giebt mit Salpetrigäther symmetrisches Chlorbromnitrobenzol.

Jodnitraniline $C_6H_3J(NO_2).NH_2$.

1. Derivat des o-Jodanilins (NH_2:J:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 113). — Gelbe lange Nadeln. Schmelzp.: 105,5°. Ziemlich leicht löslich in heißsem Wasser.

2. Derivat des m-Jodanilins (NH_2:J:NO_2 = 1:3:6). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Dijodnitrobenzol (Schmelzp.: 168,4°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Grofse, stahlblaue Blätter. Schmilzt nicht bei 220°. Wird durch Salpetrigäther nicht angegriffen.

3. Derivat des p-Jodanilins (NH_2:NO_2:J = 1:2:4). *Bildung.* Bei gelindem Erhitzen einer Lösung von p-Jodacetanilid in Eisessig mit conc. Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dijodnitraniline $C_6H_2J_2(NO_2).NH_2$. 1. Dijod-m-Nitranilin (NH_2:J:J:NO_2 = 1:2:4:3). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine salzsaure Lösung von m-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 112). — Lange feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Essigäther.

2. Dijod-p-Nitranilin (NH_2:J:NO_2:J = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin in Chloroform (MICHAEL, NORTON). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 243—244°. Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Anilinderivate entstanden durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidgruppe. Die Einwirkung der Alkyljodüre auf Anilin erfolgt genau wie bei den Basen der Fettreihe. Es entstehen sekundäre (z. B. $C_6H_5.NH(CH_3)$), tertiäre (z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_2$) und schliefslich Ammoniumbasen (z. B. $C_6H_5N(CH_3)_3J$) von durchaus analogen Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe. Aufserdem entstehen aber Alkylderivate durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkoholen auf 280°, ein Verfahren, das ganz allgemein im Grofsen angewendet wird. Eingehende Untersuchungen von HOFMANN und MARTIUS (*B.* 4, 742) haben nun gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280—300° nicht blos Methyl- und Dimethylamin gebildet werden, sondern dass daneben eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern eintritt. Es wurden nähmlich aufserdem noch Dimethyltoluidin $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$, Dimethylcumidin $C_6H_2(CH_3)_3.N(CH_3)_2$ und Dimethylcymidin $C_6H(CH_3)_4.N(CH_3)_2$ gebildet. Ferner wurden eine nicht flüchtige, zweisäurige Base $C_{19}H_{26}N_2$ (*B.* 6, 345) und Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ isolirt. Erhitzt man das Jodür des Trimethylphenyliumjodürs $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230°, so werden zwei Dimethyltoluidine $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Methylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.NH(CH_3)$ und Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$ gebildet. Erhitzt man das Jodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 335°, so entsteht hauptsächlich Cumidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 5, 704). Ganz ebenso geht salzsaures Aethylanilin $C_6H_5.NH(C_2H_5).HCl$ beim Erhitzen auf 300—330° in Amidoäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$ über, und salzsaures Isoamylanilin in Amidoisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11}).NH_2$ (HOF-

MANN, *B.* 7, 526). Salzsaures Xylidin $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ liefert beim Erhitzen mit Holzgeist auf 250—300° hauptsächlich Cumidin $C_6H_2.C_6H_4.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Die sekundären Basen $[C_6H_5.NH(C_2H_5),C_6H_5.NH(C_5H_{11})\ldots]$ geben mit Salz- oder Schwefelsäure keine krystallisirten Salze, während primäre Basen $[C_6H_4(C_2H_5).NH_2]$ mit diesen Säuren gut krystallisirte Salze liefern (HOFMANN, *B.* 7, 527). — Die sekundären Basen geben mit Säurechloriden Säurederivate, die tertiären nicht (Unterschied und Trennung der sekundären von den tertiären Basen).

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodmethyl (HOFMANN, *A.* 74, 150); beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (POIRRIER, CHAPPAT, *J.* 1866, 903). — *Darstellung.* 100 Thle. Anilin, 120 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 38 Thle. Holzgeist werden auf 200° erhitzt. — 40 Thle. salzsaures Anilin, 60 Thle. Anilin und 35 Thle. Holzgeist werden 2 Stunden lang auf 200° und dann 10 Stunden lang auf 235—240° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten Basen bestehen aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Man versetzt sie so lange mit verd. H_2SO_4, als noch krystallisirendes Anilinsulfat ausfällt, das man von Zeit zu Zeit abfiltrirt und abpresst. Die flüssigen Basen (sammt der Sulfatlösung) werden mit Kali behandelt und die freien Basen mit Chloracetyl übergossen. Man gießt in Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Methylacetanilid ab. Eine weitere Menge desselben wird durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen. Man zerlegt das Anilid durch Kochen mit starker Salzsäure (HOFMANN, *B.* 7, 523).

Das Maximum an Dimethylanilin erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge salzsauren Anilins und Holzgeist. Steigert man die Menge des Holzgeistes, so nimmt die Menge an Dimethylanilin ab und steigt jene des Trimethylphenyliumchlorürs. Die Gegenwart von Aceton im Holzgeist vermindert die Ausbeute an Dimethylanilin und liefert ein Produkt, das mehr oder weniger untauglich zur Fabrikation von Methylanilinviolett ist (KRÄMER, GRODZKY, *B.* 13, 1006). — Um Mono- von Dimethylanilin zu trennen, ist es bequemer das Gemenge mit Essigsäureanhydrid zu behandeln und durch Destillation das unangegriffene Dimethylanilin zu entfernen (HOFMANN, *B.* 10, 592). Oder, man versetzt die nicht zu concentrirte salzsaure Lösung der Basen, bei guter Abkühlung, mit Natriumnitrit. Es fällt Nitrosomethylanilin ölig nieder, während salzsaures Diazobenzol (aus Anilin) und salzsaures Nitrosodimethylanilin in Lösung bleiben. Das Nitrosomethylanilin wird mit Aether ausgezogen und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Essigsäure und Eisen) wieder in Methylanilin übergeführt (NÖLTING, BYASSON, *B.* 10, 795; FISCHER, *B.* 8, 1641). — Methylanilin ist flüssig. Siedep.: 190—191°. Spec. Gew. = 0,976 bei 15°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk (*B.* 7, 526).

$(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. — Methylschwefelsaures Salz $N(C_7H_9).H.CH_3.SO_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Benzollösung von Methylsulfat in überschüssiges Anilin (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1703). — Lange feine, grüngelbe Nadeln.

p-Brommethylanilin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus p-Bromnitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1817). — Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°. Siedep.: 259—260°. Etwas über den Siedepunkt erhitzt, ensteht ein rother Farbstoff. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird p-Bromnitrosomethylanilin gebildet.

Nitrosomethylanilin $C_6H_5.N(CH_3).NO$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Methylanilin mit Natriumnitrit (HEPP, *B.* 10, 329). — *Darstellung.* 3 Thle. (rohes) Methylanilin werden in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 Thln. Wasser gelöst und bei 0° mit conc., neutral. Natriumnitritlösung in kleinen Portionen versetzt und nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt. Sobald sich festes, salzsaures Nitrosodimethylanilin auszuscheiden beginnt, schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Nitrosomethylanilin, das man durch Destillation mit Wasser reinigt (FISCHER, *A.* 190, 151).

Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Methylanilin über.

p-Bromnitrosomethylamin $C_7H_7BrN_2O = C_6H_4Br.N(CH_3)NO$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrodimethylanilin, beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g H_2O mit Natriumnitrit (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). Wird durch Salzsäure, worin es sich nicht löst, vom p-Nitrodimethylamin getrennt, oder durch Lösen in Aether. Dann krystallisirt die Nitrobase zuerst aus. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörper. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Brommethylanilin über.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Monomethylanilin bei der Einwirkung von CH_3J auf Anilin (HOFMANN) oder beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — *Darstellung.* Siehe Methylanilin. — Man destillirt Trimethylphenyliumjodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ im Salzsäurestrome (MERRILL). — Flüssig. Erstarrt bei 0,5°. Siedep.: 192°; spec. Gew. = 0,9553 (HOFMANN,

B. 5, 705). Wird Dimethylanilindampf durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so entsteht Benzonitril $C_6H_5.CN$, neben NH_3, C_6H_6, CNH und Gasen (H und CH_4?) (NIETZKI, *B.* 10, 474). — Beim Erhitzen von Dimethylanilin im Salzsäurestrome auf 180° tritt Spaltung in Anilin und Chlormethyl ein (LAUTH, *B.* 6, 677). — Oxydationsmittel führen Dimethylanilin in Methylanilinviolett über (s. Rosanilin). Arbeitet man mit verd. Schwefelsäure und Braunstein, so wird daneben Ameisensäurealdehyd gebildet (O. und E. FISCHER, *B.* 11, 2099). — Gleiche Moleküle Brom und Dimethylanilin auf 110—120° erhitzt, geben Methylanilinviolett und daneben Naphtalin $C_{10}H_8$ (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 697). — Dimethylanilin verhält sich vielen Körpern (namentlich haloïdhaltigen) gegenüber wie ein Kohlenwasserstoff. Es tritt leicht in Wechselwirkung und giebt dabei Wasserstoff aus dem Kern aus. $COCl_2$ erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur das Keton $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CO$ und bei Siedehitze das Keton $[N(CH_3)_2].C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. — Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ wirkt lebhaft auf Dimethylanilin ein. Kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen Tetramethyldiamidobenzophenon $CO.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Chloral wirkt nach der Gleichung: $5C_6H_5.N(CH_3)_2 + CCl_3.CHO = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C_2H + H_2O + 3HCl$. Benzotrichlorid wirkt auf Dimethylanilin nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CCl_3 = [N(CH_3)_2C_6H_4]_2.C.(C_6H_5)Cl + 2HCl$.

Salzsaures Dimethylanilin krystallisirt nicht (LAUTH). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht lösliche, vierseitige Tafeln (HOFMANN). — Versetzt man eine alkoholische Lösung von 4 Mol. Dimethylanilin mit einer wässrigen Lösung von 3. Mol. $HgCl_2$, so fällt sofort ein krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag aus: $2(C_6H_5.N(CH_3)_2).HgCl_2.HgO$. Gelöst bleibt das Salz $2[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl].HgCl_2$ (KLEIN, *B.* 11, 1741).

Ferrocyanwasserstoffsalz $[C_6H_5.N(CH_3)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$. *Bildung.* Beim Fällen einer sauren Lösung von Dimethylanilin mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 184). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das entsprechende Methylanilinsalz ist leichter und das Anilinsalz noch leichter löslich in Wasser (Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären). — Hält $2H_2O$ (EISENBERG, *A.* 205, 266).

Verbindung mit Trinitrobenzol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$. Lange, dunkelviolette Nadeln. Schmelzp.: 106—108° (HEPP, *Bl.* 30, 5).

(p-?)**Chlordimethylanilin** $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dimethylanilin entsteht Mono-, Di- und Trichlordimethylanilin (KRELL, *B.* 5, 878). — Flüssig. Siedep.: 212°. Das salzsaure Salz krystallisirt schwer. — $[C_6H_4Cl.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Krystalle.

Dichlordimethylanilin $C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2(N(CH_3)_2:Cl:Cl = 1:2:4)$(?). *Bildung.* Siehe Chlordimethylanilin. Entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Dimethylanilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 462). — Flüssig. Siedep.: 234° (KRELL). Die Salze krystallisiren nicht. — $[C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Trichlordimethylanilin $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2(N(CH_3)_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$[?]). Nadeln. Schmelzp.: 32°. Siedet unzersetzt bei 257°. Die Salze krystallisiren gut. — $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl$. — $[C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Bromdimethylanilin $C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. 1. m-Bromdimethylanilin. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge entsteht bei 100° das Jodmethylat $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$, das man im Vacuum destillirt (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +11°. Siedep.: 259° (cor.). Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure hellgrüne, bei 148° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (ein Nitrosoderivat?).

2. p-Bromdimethylanilin $C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanilin (WEBER, *B.* 8, 715; 10, 763); aus p-Bromanilin mit Jodmethyl und Natronlauge im Rohr (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Blättchen. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 247° bei 722 mm (WEBER); 264° (cor.) (WURSTER, BERAN). Zerfällt mit Salzsäure bei 180—200° in Chlormethyl und m-Bromanilin(?) (WEBER). — Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit entstehen p-Nitrodimethylanilin und p-Bromnitrosomethylanilin (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). — Beim Erhitzen von Bromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird Naphtalin $C_{10}H_8$ gebildet; beim Erhitzen des Bromdimethylanilins für sich auf 180° im Rohr treten ein blauvioletter und ein rother Farbstoff auf (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 700).

$(C_8H_{10}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$; — $(C_8H_{10}BrN)_3.H_4Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Joddimethylanilin $C_6H_4J.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (WEBER, *B.* 10, 765); aus Dimethylanilin und Jodcyan (MERZ, WEITH, *B.* 10, 757). — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Geht beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in einen violetten Farbstoff über. — $[C_6H_4J.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Dimethylanilin und Stickoxyd (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2136). Leitet man etwa 12 Tage lang NO in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absoluten Alkohols, so scheidet sich die Verbindung $C_9H_{12}N_2$ ab. Nach 3—4wöchentlicher Einwirkung bilden sich ein violetter Farbstoff und polymeres Dimethylanilin.

1. Verbindung $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_5):N.CH(?)$. Entsteht vielleicht nach der Gleichung $2(CH_3)_2.N(C_6H_5) + 5NO = C_9H_{12}N_2 + C_6H_5.OH + CO_2 + 5N + 2H_2O$. — Ziegelrothe Nadeln. Schmilzt bei 256° und färbt sich dabei grün, ohne zersetzt zu werden. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Löslich in Eisessig mit intensiv grüner Farbe, in HCl mit purpurrother Färbung. Bildet mit Säuren unbeständige Salze, welche mit $PtCl_4$ und $HgCl_2$ leicht zersetzbare carminrothe Niederschläge liefern.

2. Tetramethyldiphenyldiamin $[(CH_3)_2.N(C_6H_5)]_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_5):N(C_6H_5)(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende, farblose Blättchen. Schmilzt bei 173° zur blauen Flüssigkeit. Bildet mit Säuren lösliche Salze. — $C_{16}H_{22}N_2.4HCl$. Grünblau, krystallinisch. — $C_{16}H_{22}N_2.3HCl.PtCl_4$. Krystallinischer, farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird von Alkohol reducirt.

3. Violetter Farbstoff $C_{16}H_{22}N_3O_2$ (?) $= (CH_3)_2.N(C_6H_5)O.N(C_6H_5)(CH_3)_2.NO_2$. Entsteht auch bei der Oxydation von Tetramethyldiphenyldiamin mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$. — Grüne Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Bildet mit HJ ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz.

p-Nitrosodimethylanilin $p\text{-}C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Amylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin (BAEYER, CARO, *B.* 7, 963). — *Darstellung.* 200 Thle. Dimethylanilin werden in 500 Thln. conc. Salzsäure und 1000 Thln. Wasser gelöst und zur Lösung allmählich die theoretische Menge Natriumnitrit gesetzt (WURSTER, *B.* 12, 523. Vrgl. SCHRAUBE, *B.* 8, 620). Der Niederschlag (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird abfiltrirt, mit conc. Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether gewinnt man das freie Nitrosodimethylanilin (BAEYER, CARO). — 50 g Dimethylanilin werden mit 50 g Salzsäure und 200 Thln. Alkohol vermischt und die auf 0° abgekühlte Lösung mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde giebt man (1 Mol.) auf 0° abgekühlte und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Salpetersäure allmählich hinzu. Das gefällte Nitrat wird abgesogen, erst mit Alkohol und dann mit Aetheralkohol gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 37).

Grofse, grüne Blätter. Schmelzp.: 85° (SCHRAUBE). Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylanilin und p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$. — Zinn und Salzsäure reduciren zu Dimethyl-p-Phenylendiamin. — $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrodimethylanilin, mit verd. Salpetersäure entsteht Dinitrodimethylanilin. Alkoholisches Kali erzeugt Tetramethyldiamidoazoxybenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Salze und Additionsprodukte: SCHRAUBE. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl$. Kleine schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 77° (B., C.). — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.H_2SO_4$. — $[C_6H_4(NO).N(CH_3)_2].C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Braunrothe, monokline Säulen (aus Holzgeist); — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.C_2H_2O_4$. Honigelbe Krystalle. — $(C_8H_{10}N_2O)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_8H_{10}N_2O)_3.H_3FeCy_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825). — $(C_8H_{10}N_2O)_2 + AgNO_3$. Kleine, dunkelblaue Krystalle.

Die Additionsprodukte, gebildet aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und Anilin u. s. w., zerfallen leicht in ihre Bestandtheile.

Verbindung mit **Benzol** $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + C_6H_6$. Dunkelgrüne Krystalle (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1824).

Verbindung mit **Anilin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2$. Dunkelstahlblaue, monokline Krystalle.

Verbindung mit **p-Toluidin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + p\text{-}C_6H_4(CH_3).NH_2$. Sehr grofse, stahlblaue Krystalle (aus Aceton).

Verbindung mit **Phenol** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.OH$. Feine braune Nadeln (aus siedendem Wasser).

p-Nitrodimethylanilin $p\text{-}C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Man löst Dimethylanilin in 10—12 Thln. Eisessig und trägt allmählich die theoretische Menge rauchender Salpetersäure ein (WEBER, *B.* 10, 761). Aus p-Nitrosodimethylanilin mit $KMnO_4$ (SCHRAUBE, *B.* 8, 620; WURSTER, *B.* 12, 529). — Lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) nicht verändert. Geht durch Zinn und Salzsäure in Dimethyl-p-Phenylendiamin über.

Dinitrodimethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Bei der Einwirkung

von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Dimethylanilin in 6—7 Thln. Eisessig (WEBER, *B.* 10, 763). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°

2. SCHRAUBE (*B.* 8, 621) erhielt durch Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, ein Dinitrodimethylanilin, das bei 73,5° schmolz.

3. Ueberlässt man ein Gemenge von 10 Thln. Dimethylanilin, 110 Thln. Wasser und 110 Thln. Salpetersäure 6 Stunden sich selbst, so entsteht wesentlich m-Dinitrodimethylanilin ($N[CH_3]_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). Dasselbe schmilzt bei 87° und zerfällt mit Kalilauge glatt in Dimethylamin und m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°). Daneben wird eine kleine Menge eines isomeren Dinitrodimethylanilins gebildet, das in Alkohol ganz unlöslich ist und unter Zersetzung bei 240—260° schmilzt (MERTENS, *B.* 10, 995).

Pentanitrodimethylanilin $C_8H_6N_6O_{10} = C_6(NO_2)_5.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenyldimethylamidosulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1792), von α- oder β-Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon $C_{10}H_7.SO_2.C_6H_4N(CH_3)_2$ in rauchende Salpetersäure (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Trimethylphenyliumhydrat $C_6H_5N.(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Dimethylanilin verbindet sich lebhaft mit Jodmethyl zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — Die aus dem Jodür durch Silberoxyd abgeschiedene freie Base ist krystallinisch, zerfliefslich, stark kaustisch und von sehr bitterem Geschmack. Die Salze krystallisiren sehr gut. — Das Pikrat ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das Jodür zerfällt beim Destilliren im Salzsäurestrome glatt in Dimethylanilin und Jodmethyl (MERRIL, *J. pr.* (2) 17, 286). Bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge wird es in Dimethylanilin, HJ und Holzgeist gespalten (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621).

$[C_6H_5.N(CH_3)_3]_2.Cr_2O_7$. Prismen, löslich in etwa 200 Thln. kaltem Wasser (L.).

Bromtrimethylphenyliumjodid $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$. 1. m-Bromtriphenyliumjodid. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge bei 100° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 201°. Zerfällt bei der Destillation im Vacuum in Jodmethyl und m-Bromdimethylanilin.

2. p-Bromtrimethylphenyliumjodid. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Jodmethyl und Natronlauge bei 100° (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). In Wasser schwerer löslich als die isomere m-Verbindung.

Aethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anilin mit Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 128). — Flüssig. Siedep.: 204°. Spec. Gew. = 0,954 bei 18°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk. Die Salze sind äufserst leicht löslich in Wasser. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Aethylamin (MATTHIESSEN, *A.* 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Nitrosoäthylanilin, neben wenig salpetersaurem Diazobenzol und Alkohol, resp. Phenol und Salpetrigäther (GRIESS, *B.* 7, 218; vrgl. RICHE, *A.* 111, 91).

$(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln (aus Alkohol). — Aethylschwefelsaures Salz. Die Verbindung $C_8H_{12}N.C_2H_5SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$ krystallisirt in langen Prismen aus, wenn eine Benzollösung von Aethylsulfat mit Aethylanilin stehen bleibt (CLAESSON, LUNDVALL, B. 13, 1704).

p-Chloräthylanilin $p\text{-}C_6H_4Cl.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Chloranilin und Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 143). — Flüssig.

p-Bromäthylanilin $p\text{-}C_6H_4Br.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und $C_2H_5.Br$ (HOFMANN, *A.* 74, 145).

Nitrosoäthylanilin $C_6H_5.N(C_2H_5).NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylanilin (GRIESS, *B.* 7, 218). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure und destillirt das gefällte Oel mit Wasserdämpfen. — Gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Geht beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in Aethylanilin über, wendet man aber Zinkstaub und Essigsäure an, so wird Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5)NH_2$ gebildet.

Chlornitroäthylanilin $C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_5)$ [$NH(C_2H_5) : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 5$]. *Bildung.* Aus α-Chlordinitrobenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:3:4$) und Aethylanilin in alkoholischer Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1156). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Brom-

äthyl (HOFMANN, *A.* 74, 135). — Oel. Siedep.: 213,5°. Spec. Gew. = 0,939 bei 18°. Verbindet sich mit $COCl_2$ in der Kälte zu Diäthylamidobenzoësäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.COCl$ und zu dem Keton $CO[(C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. Bei Siedehitze entsteht das Diketon $N(C_2H_5)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$.

$C_{10}H_{15}N.HBr$. Zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und C_2H_5Br. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Aethylanilinsalz.

p-Chlordiäthylanilin $p\text{-}C_6H_4Cl.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyl-p-Chloranilin und Bromäthyl (HOFMANN, *A.* 74, 144). — Oel. — $(C_{10}H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosodiäthylanilin $C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin, Alkohol, Salzsäure und Amylnitrit, wie Nitrosodimethylanilin (KOPP, *B.* 8, 621). — Grofse, grüne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge in Nitrosophenol und Diäthylamin (Darstellung von Diäthylamin). — $(C_{10}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{10}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrinsaures Salz. $C_{10}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Triäthylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht aus Diäthylanilin und Jodäthyl bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 11). — Es zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge, viel schwerer als Trimethylphenyliumjodür, in Diäthylanilin, HJ und Weingeist (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser.

$[C_6H_5N(C_2H_5)_3.HCl]_2.PtCl_4$ Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und CH_3J (HOFMANN, *A.* 74, 152). — Die Salze sind äufserst löslich. Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Oel.

Dimethyläthylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5)OH$. Saures Ferrocyanür $[C_6H_5.N(CH_3)_2.C_2H_5]_2.H_2Fe_2Cy_{12} + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen der stark schwefelsauren Lösung der Base mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 187).

Aethylpikrazid $C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chlortrinitrobenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in conc. HCl. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Aethylamin. Wird von Oxydationsmitteln (Ag_2O,HgO) nicht angegriffen.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A.* 74, 153). — Flüssig. Siedep.: 258°. Die Salze der HCl, HBr und Oxalsäure krystallisiren und sind ziemlich unlöslich.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5.N(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Isoamylanilin und Isoamylbromid bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 155). — Oel. Siedep.: 275—280°.

$(C_{16}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Methyläthylisoamylphenyliumhydrat (HOFMANN, *A.* 79, 15). $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})OH = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Isoamylbromid auf 150—160° (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 622). $2C_6H_5N(CH_3)_2 + C_5H_{11}Br = C_6H_5N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_6H_5N(CH_3)_3Br$. Erhitzt man das Gemenge von Dimethylanilin und $C_5H_{11}Br$ auf 200°, so tritt Amylen auf. — Oel; beinahe unlöslich in Wasser. Siedep.: 257°; spec. Gew.: = 0,906 bei 20° (Cl., R.).

$(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{19}N.HJ.1\frac{1}{2}BiJ_3$. Dunkelbraunrothe Krystalle (C., R.).

Aethylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylanilin und C_2H_5Br bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 156). — Oel. Siedep.: 262°. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläthylisoamylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht aus Aethylisoamylanilin und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 13). Die freie Base zerfällt bei der trocknen Destillation in Methylisoamylanilin, C_2H_4 und Wasser. — $(C_{14}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

Cetylanilin $C_{22}H_{39}N = C_6H_5.NH(C_{16}H_{33})$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodcetyl (FRIDAU, *A.* 83, 29). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Fällt nicht die Metallsalze. — $(C_{22}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dicetylanilin $C_{38}H_{71}N = C_6H_5.N(C_{16}H_{33})_2$. *Bildung.* Aus Cetylanilin und Jodcetyl bei 110° (FRIDAU). — Krystallisirt. — $(C_{38}H_{71}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Jodallyl (SCHIFF,

A. Spl. 3, 364). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—209°. Spec. Gew. = 0,982 bei 25°. Etwas in Wasser löslich. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erhitzen von Allylanilin mit Aethyljodid (SCHIFF). — Dickes gelbes Oel. Siedep.: 220—225°. — Dioxalat $C_{11}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Triphenylrosanilin (Anilinblau) (HOFMANN, *A.* 132, 163), in kleiner Menge auch bei der Destillation von Rosanilin, Leukanilin, Diphenylguanidin. Bei 30—35 stündigem Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Anilin mit ($1^1/_2$) Mol.) Anilin auf 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1866, 438). Das Gemenge behandelt man mit Salzsäure und mit 20—30 Thln. warmem Wasser, wodurch freies Diphenylamin abgeschieden wird. Man reinigt durch Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroïn. Beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Anilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298). — Monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 442). Schmelzp.: 54° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1511). Siedep.: 310° (DE LAIRE . . .). Spec. Gew. = 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Fügt man zu der Lösung in conc. Salzsäure tropfenweise Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigoblau. (Charakteristische und empfindliche Reaktion). Dieselbe Färbung tritt ein beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 auf 180° (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1872, 1071) oder beim Vermischen mit conc. Schwefelsäure, die eine Spur salpetrige Säure enthält (Nachweis und colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure) (KOPP, *B.* 5, 284). Schwache Base. Die Salze verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure. — Verhalten gegen salpetrige Säure in essigsaurer Lösung: MELDOLA, *B.* 11, 351.

$C_{12}H_{11}N.HCl$. Weiſse Nadeln (aus Alkohol) (H.).

Tetrachlordiphenylamin $(C_6H_3Cl_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 133—134°. Giebt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° Perchlorbenzol (RUOFF). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Brom (HOFMANN, *A.* 132, 160). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heiſsem Alkohol (GNEHM, *B.* 8, 925).

Hexabromdiphenylamin $(C_6H_2Br_3)_2NH$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin in eisessigsaurer Lösung (GNEHM, *B.* 8, 926). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Beinahe unlöslich in Alkohol.

Oktobromdiphenylamin $(C_6HBr_4)_2.NH$. *Bildung.* Diphenylamin wird zunächst in der Kälte mit Brom behandelt und dann mit Brom und etwas Jod auf 240—250° erhitzt (GESSNER, *B.* 9, 1511). — Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 302—305°. Nicht sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$.

Dekabromdiphenylamin $(C_6Br_5)_2.NH$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin, zuletzt unter Zusatz von Jod und bei 350° (GESSNER). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol.

Nitrosodiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(NO)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylamin (WITT, *B.* 8, 855). — *Darstellung.* In eine gut gekühlte Lösung von 40 Thln. Diphenylamin in 200 Thln. Alkohol und 30 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) werden allmählich 35 Thle. Natriumnitrit (28% N_2O_3 enthaltend) in wässriger Lösung (2 : 3) eingetragen. Durch starke Abkühlung und Zusatz von wenig Wasser wird alles Nitrosoamin gefällt. Man filtrirt es ab, wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser und krystallisirt aus Ligroïn (Siedep.: 70—100°) um (FISCHER, *A.* 190, 174).

Blassgelbe, vierseitige Tafeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem, sehr leicht in warmem Benzol. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure salpetrige Dämpfe. — Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Amidoazobenzol, Diazoamidobenzol und Diphenylamin. Beim Erhitzen mit (4 Thln.) p-Toluidin auf 100° entstehen p-Diazoamidotoluol $C_7H_7N.N.NH(C_7H_7)$ und Diphenylamin.

Beim Erhitzen von 10 g Nitrosodiphenylamin mit 10 g salzsaurem Anilin und 200 g reinem Anilin auf 120—125° entsteht ein rother Körper $C_{36}H_{29}N_5$ den man mit Alkohol fällt. Derselbe krystallisirt aus Anilin in rubinrothen platten Nadeln. Schmelzp.: 236°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit charakteristischer, sehr intensiver, violetter Färbung. Ganz unlöslich in Alkohol. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin mit Amidoazobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin auf 120 bis 125° (WITT, *B.* 10, 1311).

Nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2)(C_6H_5).NH$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Benzoyl-

nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2).C_6H_5N(C_7H_5O)$ mit alkoholischer Natronlauge (HOFMANN, *A.* 132, 167). — Gelbrothe Nadeln.

Beim Behandeln von Nitrosonitrodiphenylamin mit Anilin oder mit alkoholischem Kali entsteht ein offenbar mit obigem identisches Nitrodiphenylamin (WITT, *B.* 11, 757). Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: 132°.

Dinitrodiphenylamin. a) Unsymmetrisches $C_6H_3(NO_2)_2(C_6H_5).NH$. *Bildung.* Aus Bromdinitrobenzol (CLEMM, *B.* 3, 128) oder v-Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6) (WILLGERODT, *B.* 9, 977) und Anilin. Auch aus Trinitrobenzol (aus p-Dinitrobenzol bereitet) und Anilin (?) (HEPP, *Bl.* 30,5). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 156 bis 157° (W.).

b) Symmetrisches $[C_6H_4(NO_2)]_2.NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von rohem Nitrosodinitrodiphenylamin mit alkoholischem Kali (oder mit salzsaurem Anilin, Anilin und Alkohol), oder besser mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und rauchender Salzsäure (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1400) entstehen zwei Dinitrodiphenylamine (WITT, *B.* 11, 758). Zu ihrer Trennung versetzt man ihre kalte, gesättigte Lösung in Anilin mit dem gleichen Volumen Alkohol. Es scheidet sich rothes o-Dinitrodiphenylamin aus, während das gelöst bleibende gelbe p-Derivat durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt wird (N., W.).

o-Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus Xylol in zinnoberrothen Warzen. Schmelzp.; 211,5°. — Das löslichere p-Dinitrodiphenylamin bildet blau schimmernde, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 214°.

c) Durch Zerlegen von Benzoyldinitrodiphenylamin $[C_6H_4(NO_2)]_2.N.C_7H_5O$ mit alkoholischem Kali erhielt HOFMANN (*A.* 132, 167) rothgelbe Nadeln mit metallblauem Reflex.

Trinitrodiphenylamin $C_{12}H_7(NO_2)_3.NH$. a) Phenyltrinitrophenylamin $C_6H_2(NO_2)_3(C_6H_5).NH$. *Bildung.* Aus Chlortrinitrobenzol und Anilin (CLEMM, *B.* 3, 126). — Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 175°. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen oder Basen (MERTENS, *B.* 11, 845).

b) Dinitrophenyl-m-Nitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* Aus (a-)Brom-m-Dinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) (Schmelzp.: 72°), m-Nitranilin und Alkohol bei 100° (AUSTEN, *B.* 7, 1250); aus Chlordinitrobenzol, m-Nitranilin, Alkohol und MgO bei 200° (WILLGERODT, *B.* 9, 1178). — Kurze gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189° (A.); 194—195° (W.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig.

c) Dinitrophenyl-p-Nitranilin. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol und p-Nitranilin (AUSTEN, *B.* 7, 1250). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig.

Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_6(NO_2)_4.NH$. Unsymmetrische. a. Pikryl-m-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* Aus $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und m-Nitranilin (AUSTEN). — Kleine orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kochendem, absoluten Alkohol.

b. Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.(C_6H_4.NO_2).NH$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlortrinitrobenzol mit p-Nitranilin und absolutem Alkohol (AUSTEN, *B.* 7, 1249). — Krystalle. Schmelzp.: 216°.

Symmetrisches (?) $[C_6H_3(NO_2)_2]_2.NH$. *Bildung.* Bei allmählichem Eingießen von 3—5 Thln. Salpetersäure in eine erhitzte Lösung von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in 10 Thln. Eisessig (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1319). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in kochender, verdünnter Natronlauge und krystallisirt aus Eisessig um. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 192°. Löst sich in heißer Natronlauge mit scharlachrother Farbe. Giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetramidodiphenylamin $[C_6H_3(NH_2)_2]NH$ (?).

Hexanitrodiphenylamin $[C_6H_2(NO_2)_3]_2.NH$. a) m-Dipikrylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikryl-m-Nitranilin mit Salpeterschwefelsäure (AUSTEN, *B.* 7, 1249). — Kleine gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Wird Wasser der kochenden Eisessiglösung zugefügt, so entsteht wieder Pikryl-m-Nitranilin.

b) Dipikrylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.C_6H_4(NO_2).NH$, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (AUSTEN, *B.* 7, 1250); beim Erwärmen von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 7, 1399). — *Darstellung.* Man löst Diphenylamin in conc. Schwefelsäure und gießt die Lösung in rauchende Salpetersäure (MERTENS, *B.* 11, 845). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Verhält sich wie eine Säure. Die Salze finden als Farbstoffe Verwerthung (GNEHM, *B.* 9, 1245). — $C_{12}H_4(NO_2)_6.NH.NH_3$. Rothbraune Krystalle („Aurantia"). — $Ba.[C_{12}H_4(NO_2)_6.N]_2$. Rothe

Rhomboëder, löslich in Alkohol (AUSTEN, GNEHM). — Dipikrylamin verbindet sich mit 2 Mol. Naphtalin (MERTENS).

Chlornitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)Cl.NH(C_6H_5)$. *Bildung*. Beim Stehenlassen von m-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4). (Schmelzp.: 38,8°) mit (3 Mol.) Anilin, neben Amidoazobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 771). Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird das Amidoazobenzol entfernt. — Lange rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_7Br(NO_2)_2.NH$. a. Phenylbromdinitrophenylamin $C_6H_2Br(NO_2)_2.C_6H_5NH$. *Bildung*. Beim Erwärmen von p-Dibrom-β-Dinitrobenzol. (Schmelzp.: 99—100°) mit Anilin (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Haarfeine, orangerothe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

b. Dinitrophenylbromanilin $C_6H_3(NO_2)_2(C_6H_4Br).NH$. *Bildung*. Beim Erhitzen von a-Bromdinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) mit Dibromdiphenylharnstoff $CO.(NH.C_6H_4Br)_2$ auf 160—170° (WILLGERODT, *B.* 11, 602). — Lange gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Bromtrinitrodiphenylamin $C_6H_2Br(NO_2)_2.C_6H_4(NO_2).NH$. *Bildung*. Beim Eintragen von Bromdinitrophenylanilin (s. oben) in rauchende Salpetersäure (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Braungelbe Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 157,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in Alkohol.

Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Methyltribromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br).NCH_3$ mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 8, 929). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—242°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und Natronlauge.

Tribromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_5Br_3(NO_2)_2.NH$. *Bildung*. Beim Eingiefsen von (2—3 Thln.) Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$ (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1323). — Gelbe Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 209—210°. Löslich in Aether, C_6H_6, $CHCl_3$, kaum in Ligroïn.

Nitrosonitrodiphenylamin $C_{12}H_9(NO_2).N(NO)$. *Bildung*. Ein Gemisch von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424), 35 g Amylnitrit, 100 ccm Alkohol wird erwärmt, bis Krystallausscheidung erfolgt. Dann kühlt man rasch ab, filtrirt und krystallisirt den mit wenig kaltem Alkohol gewaschenen Niederschlag aus $CHCl_3$ um (WITT, *B.* 11, 756). — Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Löslich in $CHCl_3$. Giebt mit Brom zwei krystallisirte Derivate (bei 208,5—209° und bei 214,5—215° schmelzend). Geht beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali in Nitrodiphenylamin über.

Nitrosodinitrodiphenylamin $C_{12}H_8(NO_2)_2.N(NO)$. *Bildung*. Beim Behandeln einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Salpetersäure und Amylnitrit (WITT, *B.* 11, 758), in der Kälte (WITT, NIETZKI, *B.* 12, 1400). — Der Körper wurde nicht völlig rein erhalten. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali entstehen zwei Dinitrodiphenylamine.

Nitrosochlornitrodiphenylamin $C_6H_3Cl(NO_2).C_6H_5.N(NO)$. *Bildung*. Chlornitrodiphenylamin wird mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt, und dann Kaliumnitrit eingetragen, bis alles gelöst ist. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 772). — Gelbe sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 110,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2, Aether, leichter in Benzol.

Amidodiphenylamin s. p-Phenylendiamin.

Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ s. p-Phenylendiamin.

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.N(CH_3)$. *Bildung*. Aus Diphenylamin und Jodmethyl oder aus salzsaurem Diphenylamin und Holzgeist (BARDY, *Z.* 1871, 469). — *Darstellung*. 100 Thle. Diphenylamin, 68 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 24 Thle. Holzgeist werden 10—12 Stunden lang auf 200—250° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten und abdestillirten Basen werden mit dem doppelten Volumen conc. HCl geschüttelt. Es scheidet sich festes salzsaures Diphenylamin ab, während salzsaures Methyldiphenylamin flüssig ist (GIRARD, *Bl.* 23, 2). — Flüssig. Siedep.: 282° (G.). Giebt mit Salpetersäure eine violette Färbung. — Zerfällt mit rauchender Salzsäure, bei 150° im Rohr, in CH_3Cl und Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1043). — Beim Durchleiten von Methyldiphenylamin durch eine glühende Röhre treten Diphenylamin, Carbazol $C_{12}H_9N$, Benzonitril C_6H_5CN, Anilin, Benzol, CH_4, H und N auf (GRÄBE, *A.* 174, 181).

Isomeres Methyldiphenylamin (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, VOGT, *Z.* 1871. 468). — Flüssig. Siedep.: 270° bei 528 mm. — Giebt mit Salpetersäure keine violette Färbung (BARDY, *Z.* 1871, 469).

Ein isomeres Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(CH_3)$ ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist der Köper Phenyltoluidin $(C_6H_4.CH_3)C_6H_5.NH$.

Tetrachlormethyldiphenylamin $(C_6H_3Cl_2)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

Tribrommethyldiphenylamin $(C_6H_3Br_2).(C_6H_4Br)N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin entstehen Tri- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin. Durch kochenden Alkohol wird zunächst Tribrom-, dann Tetrabrommethyldiphenylamin ausgezogen, zurück bleibt Tetrabromdiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 926). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung man durch Zusatz von rauchender Salpetersäure Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$ erhält.

Tetrabrommethyldiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Siehe das Tribromderivat. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Aethyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenylamin, Salzsäure und Weingeist bei 200—250° (GIRARD, *Bl.* 23, 3). — Flüssig. Siedep.: 295—297°. Giebt mit Salpetersäure eine violettrothe Färbung.

Isoamyldiphenylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2.N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Analog dem Methyldiphenylamin (GIRARD). — Siedep.: 330—340°. Giebt mit Salpetersäure eine schieferblaue Färbung.

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = N(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium $C_6H_5.NHK$ oder mit Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2.NK$ (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1514). — *Darstellung.* Man löst Kalium in einem erhitzten Gemisch von Anilin und Diphenylamin und lässt allmählich Brombenzol zufliefsen. Die Flüssigkeit wird vom KBr abgegossen und destillirt. Man fängt das später Uebergehende für sich auf und krystallisirt es aus Weingeist um. — Grofse, monokline (ARZRUNI, *J.* 1877, 481) Krystalle (aus Aether); kleine Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Eisessig wird durch wenig Salpetersäure grün, durch conc. Schwefelsäure violett und dann blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren, selbst nicht mit Pikrinsäure. Chloracetyl ist ohne Wirkung.

Perchlortriphenylamin $N(C_6Cl_5)_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Triphenylamin, zuletzt mit überschüssigem Chlorjod bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1494). Daneben entsteht Perchlorbenzol C_6Cl_6. Man krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um, wobei zuerst Perchlortriphenylamin auskrystallisirt. — Kurze, sehr schwere Nadeln. Schmilzt nicht bei 270°.

Triphenylamin aus Zimmtaldehyd $C_{18}H_{15}N = (C_9H_7)_2NH$ (?). Bei der Destillation von Zimmtaldehydammoniumdisulfit $C_9H_8O.NH_4.HSO_3$ mit Kalk erhielt GÖSSMANN (*A.* 100, 57) eine flüssige Base $C_{18}H_{15}N$, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löste. Das salzsaure Salz krystallisirte in Blättchen.

$(C_{18}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kastanienbraune, reguläre Krystalle (aus 80 procentigem Alkohol). — $(C_{18}H_{15}N)_2.PtCl_4$. Entsteht bei Abwesenheit freier Salzsäure.

Die Base verbindet sich mit Jodäthyl bei 100°. Aus dem Jodür $(C_{18}H_{15})N.C_2H_5J$ scheidet Silberoxyd die freie Aethylbase $(C_{18}H_{15})_3N(C_2H_5).OH$ ab. Sie ist ölig, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

$(C_{18}H_{15}.N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Dunkelziegelrothe Würfel und Oktaëder (aus Wasser).

Wie oben angeführt, ist das Triphenylamin aus Anilin ein indifferenter Körper. Dem isomeren basischen Körper aus Zimmtaldehyd kommt augenscheinlich eine ganz andere Constitution zu. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $2C_9H_8O$ (Zimmtaldehyd) $+ NH_3 = C_{18}H_{15}N + 2H_2O$.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Das Jodür entsteht beim Eintropfen von Jodmethylen CH_2J_2 auf im Wasserbade erwärmtes Anilin (LERMONTOW, *B.* 7, 1255). — Die freie Base ist dickflüssig, nicht flüchtig. Die Salze krystallisiren meist nicht. — $CH_2.(N.C_6H_5.H)_2.H_2SO_4$. In Wasser sehr leicht löslich; wird durch Alkohol krystallinisch niedergeschlagen.

Aethylendiphenyldiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_2H_4(N.C_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Aethylenbromid und 4 Vol. Anilin (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *Darstellung.* Man erhitzt

(1 Mol.) Aethylenbromid mit (4 Mol.) Anilin am Kühler, entfernt durch Waschen mit Wasser das bromwasserstoffsaure Anilin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol von 40—45% um (MORLEY, B. 12, 1794). — Zur Reinigung löst GRETILLAT (J. 1873, 698) die Base in kochendem Eisessig und fügt Alkohol hinzu, wodurch $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ gefällt wird. — Krystalle. Schmelzp.: 59° (H.); 63° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Verhalten: GRETILLAT. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dinitrosoäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_2H_4(N.C_6H_5.NO)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von (5 g) Aethylendiphenyldiamin in (25 g) Salzsäure und (150 g) Wasser langsam mit (2 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Eisessig um (MORLEY, B. 12, 1794). — Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. Wird durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zinkstaub, Natriumamalgam) in Aethylendiphenyldiamin übergeführt. — Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

Diäthyläthylendiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiphenyldiamin und Jodäthyl entsteht das Jodür $C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2.2HJ$, das man mit Kali zerlegt (HOFMANN, J. 1859, 389). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Das Jodür krystallisirt in Prismen und ist in Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich. — $C_2H_4.(N.C_6H_5.C_2H_5)_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Diäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{18}N_2 = (C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und Anilin (HOFMANN, J. 1858, 352); aus Aethylendiphenyldiamin, Aethylenbromid und Alkohol bei 100° (HOFMANN, J. 1859, 388). — *Darstellung.* 1 Vol. $C_2H_4.Br_2$ und 2 Vol. Anlin werden 2 Stunden lang auf 100° erwärmt, dann entfernt man durch Destillation mit Wasser freies Anilin und $C_2H_4.Br_2$ und zerlegt den Rückstand mit Natron. Man destillirt nun wieder mit Wasser, um Anilin zu entfernen, und löst den Rückstand in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 157° (J. 1859, 388); siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Aethylenbromid, aber mit einem Molekül Jodmethyl oder Jodäthyl. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Methyldiäthylendiphenyldiaminjodür $C_{17}H_{21}N_2J = (C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ und Jodmethyl bei 100° (HOFMANN, J. 1858, 353). — Krystallisirt. Giebt mit Silberoxyd eine starke alkalische Lösung, aus welcher durch HCl und $PtCl_4$ ein amorpher, blassgelber Niederschlag $[(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ gefällt wird.

Diäthylenäthyldiphenyldiaminjodür $C_{58}H_{23}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_4)_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ und C_2H_5J bei 100° (HOFMANN). — Gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = (C_2H_4)_2[N.C_6H_4(NO)]_2$. *Darstellung.* Je 1 g Diäthylendiphenyldiamin wird in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst und dazu 1 g $NaNO_2$ gegeben. Nach 1/4 Stunde filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol um (MORLEY, B. 12, 1795). — Kurze, schwarze Nadeln. Wird durch siedende, wässrige Natronlauge nicht verändert. Zinn und Salzsäure führen den Körper in Diäthylendiphenylentetramin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_4.NH_2)_2$ über (s. Phenylendiamin). Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörper.

Acetylentriphenyltriamin $C_{20}H_{19}N_3 = C_2H_2.(N.C_6H_5)_3.H_2$. *Bildung.* Zu einer abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Acetylentetrabromid $C_2H_2.Br_4$ in (2 Mol.) Anilin lässt man allmählich (4 Mol.) alkoholische Kalilösung eintropfen, destillirt nach beendeter Reaktion den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und saugt das Unlösliche ab. Der feste Rückstand wird 6—7 mal aus Alkohol umkrystallisirt (SABANEJEW, A. 178, 125; Ж. 6, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Die salzsaure Lösung giebt mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_4.3HgCl_2$. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Alkoholderivate des Anilins.

Anilid des Perchlormethylmercaptans $C_7H_6Cl_3NS = CCl_3.S.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Anilin in eine ätherische Lösung von Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$ (RATHKE, A. 167, 211). — Stark und unangenehm riechendes Oel. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Anilin entstehen Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$, Triphenylguanidin, Diphenylthioharnstoff. — Fügt man alkoholisches Kali zu einer ätherischen Lösung des Anilids, so wird der Körper $CHCl_2.S.OC_6H_5$ gebildet. Derselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol, worin er nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen Nadeln. Er löst sich sehr leicht in Aether.

Oxäthenanilin (Aethoxylanilin) $C_8H_{11}NO = CH_2(OH).CH_2.NC_6H_5.H$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Anilin und Aethylenoxyd werden einige Stunden lang auf 50° erwärmt (DEMOLE, *A.* 173, 127). $C_6H_5.NH_2 + C_2H_4.O = C_8H_{11}NO$. — Beim Erhitzen von Aethoxyl-p-Amidobenzoësäure auf 210—260° (LADENBURG, *B.* 6, 131). $(C_2H_5O).NH.C_6H_4.CO_2H = (C_2H_5O).N(C_6H_5)H + CO_2$. — Flüssig, färbt sich am Licht und an der Luft gelb bis braun. Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,110 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Färbt sich mit Chlorkalklösung grün. Die Salze krystallisiren schwer. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Krystalle. Löslich in kaltem absolutem Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Dianilinhydrin $C_{15}H_{18}N_2O = CH_2(N.C_6H_5H).CH(OH).CH_2.(N.C_6H_5.H)$. *Bildung.* Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und (4 Mol.) Anilin (CLAUS, *B.* 8, 243). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abgabe von Anilin.

$(C_{15}H_{18}N_2O.2HCl).PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle.

Erhitzt man Anilin und Dichlorhydrin auf 200°, so entsteht die Base $C_{15}H_{16}N_2$, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A.* 177, 227).

Säurederivate des Anilins (Anilide).

Die Anilide entsprechen den Säureamiden, es sind phenylirte Säureamide:

$C_2H_3O.NH_2$	$C_2H_3O.NH(C_6H_5)$
Acetamid	Phenylacetamid (Acetanilid).

Wie die Säureamide, so entstehen auch die Anilide bei der Einwirkung von Anilin auf zusammengesetzte Aether der Säuren, auf Säurechloride, auf Säureanhydride und beim Erhitzen von Anilinsalzen. Von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Darstellung vermittelst Säurechloride und Anilin. Sind durch Substitution mehrere Atome Wasserstoff im Anilin durch Cl, Br, J und besonders NO_2 die basischen Eigenschaften des Anilins geschwächt oder ganz aufgehoben, so gelingt es nicht mehr, durch Kochen mit kräftigen Säuren (z. B. Essigsäure) ein Anilid darzustellen. Selbst Essigsäureanhydrid ist dann zuweilen ohne Wirkung. Fast stets gelingt es aber dann, ein Anilid durch Erhitzen mit dem Säurechlorid im Rohr zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin wird für gewöhnlich nur die Hälfte des Anilins in Anilid übergeführt, da sich daneben salzsaures Salz bildet. $C_2H_3O.Cl + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH_2.HCl$. Das salzsaure Anilin ist fest. Es scheidet sich aus, schliefst freies Anilin ein und hemmt die Wirkung des Chlorids. Man erhält eine steinharte Masse, die nur zum Theil aus dem Anilid besteht. Es ist daher weit vortheilhafter, das (freie oder substituirte) Anilin in (1 Mol.) Säure zu lösen und dann (1 Mol.) Säurechlorid zuzugeben. Für die Darstellung von Acetylderivaten ist dies Verfahren ganz besonders geeignet. Nach dem Zusatz von Chloracetyl erhizt man die Mischung, so lange noch HCl entweicht, und giefst das flüssige Gemenge in Wasser. Das gefällte Anilid wird aus 50procentiger Essigsäure, Benzol u. s. w. umkrystallisirt.

Die Anilide werden durch anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge in ihre Componenten — Anilin und Säure — zerlegt. Bei stark substituirten Anilinen empfiehlt es sich aber, das Anilid mit alkoholischem Ammoniak oder mit Salzsäure im Rohr zu erhitzen. Auch alkoholisches Kali (in theoretischer Menge angewandt) wirkt zuweilen glatter als wässriges Kali. Am bequemsten ist es aber, das Anilid mit conc. Schwefelsäure auf 100° zu erwärmen. Fast alle Anilide werden hierdurch leicht zerlegt. Man giebt Wasser zu, übersättigt mit Alkali und zieht das (substituirte) Anilin durch Aether, $CHCl_3$ u. s. w. aus oder destillirt mit Wasser.

Die Anilide sind fest, krystallisiren gut und lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser. Wegen ihrer Indifferenz und Beständigkeit sind sie ganz besonders geeignet zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Anilins. Man wendet zu diesem Zweck ganz allgemein das Acetanilid an. — Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Anilide der geschwefelten Säuren (s. Thiacetanilid).

Anilide unorganischer Säuren. **Borsäureanilid** $B_2O_3.C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Monoäthylborat $C_2H_5.BO_2$ verbindet sich direkt mit trocknem Anilin. $3C_2H_5.BO_2 + C_6H_7N = B_2O_3.C_6H_7N + (C_2H_5)_3BO_3$ (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 209). Arbeitet man in verdünnten, ätherischen Lösungen, so scheidet sich das Anilid pulvrig ab. Es zersetzt sich mit Wasser sogleich in Anilin und Borsäure. Boranilid ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung, auf 120° erhitzt, hält freies Anilin und Triäthylborat. Aus der alkoholischen Lösung von Boranilid wird durch Oxalsäure, nach einiger Zeit, oxalsaures Anilin gefällt.

Anilid der phosphorigen Säure $PCl_3.3C_6H_7N = N_3(C_6H_5.H)_3P.3HCl$. *Bildung.* PCl_3 und Anilin verbinden sich sehr heftig zu einer krystallinischen Masse, die sich sehr

leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Auf Zusatz von $ZnCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w. entstehen Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. Die freie Base $N_3(C_6H_5.H)_3P$ konnte nicht erhalten werden. Auf Zusatz von Kali zum salzsauren Salz tritt freies Anilin auf (TAIT, *Z.* 1865, 648). — $(C_{18}H_{21}N_3Cl_3P)_2.3ZnCl_2$. — $(C_{18}H_{21}Cl_3N_3P)_2.3PtCl_4$.

Anilid der o-Phosphorsäure $PO.(N.C_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Anilin und Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Wasser (SCHIFF, *A.* 101, 302). — Fest; sehr leicht zersetzbar.

Thiophosphorsäureanilid $PS(N.C_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und Anilin (CHEVRIER, *Z.* 1868, 539). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch kochendes Wasser nicht verändert.

Arsensäureanilid $AsO(OH)_2.NC_6H_5.H$. *Bildung.* Man erwärmt arsensaures Anilin, behandelt das Produkt mit Sodalösung und fällt die concentrirte Lösung mit Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1863, 414). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kohlensauren Alkalien. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — $Na.C_6H_7AsNO_3$. Prismen.

Anilide einbasischer, organischer Säuren.

Formanilid $C_7H_7NO = CHO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim raschen Destilliren gleicher Moleküle Anilin und Oxalsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310; HOFMANN, *A.* 142, 121). $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = CHO.NH.C_6H_5 + CO_2 + H_2O$. Daneben treten CO, Anilin, Diphenylharnstoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril auf (HOFMANN). — Beim Digeriren von Ameisensäureester mit Anilin (HOFMANN, *J.* 1865, 410). — Lange, abgeplattete, vierseitige Prismen (bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung). Schmelzp.: 46°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnten Säuren in Anilin und Ameisensäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure geht ein Theil in Benzonitril über. $CHO.NHC_6H_5 = C_6H_5.CN + H_2O$. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt CO und p-Anilinsulfonsäure $C_6H_4(NH_2).SO_3H$. — Concentrirte Natronlauge scheidet eine krystallisirte Verbindung $CHO.NC_6H_5.Na$ ab.

Thioformanilid $CHS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ verbindet sich langsam mit trocknem Schwefelwasserstoff zu $CHS.NH.C_6H_5$ (HOFMANN, *B.* 10, 1095). — Man leitet bei 140—150° H_2S über Methenyldiphenylamidin. $N(C_6H_5).CH.NH(C_6H_5) + H_2S = CHS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35). — Aus Formanilid und Schwefelphosphor (HOFMANN). — *Darstellung.* Man reibt 5 Thle. Formanilid mit 3 Thln. Schwefelphosphor zusammen und erwärmt 5—10 Min. lang auf dem Wasserbade. Das Produkt wird mit verdünnter Natronlauge zerrieben und die Lösung mit HCl gefällt (HOFMANN, *B.* 11, 338).

Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 137,5°, dabei zum Theil in H_2S und Isocyanphenyl zerfallend. Eine ähnliche Spaltung erfolgt schon, in geringer Menge, beim Kochen mit Wasser; sie ist eine totale beim Behandeln mit heifser Kalilauge, wobei Anilin, H_2S und Ameisensäure auftreten. In kalter Kalilauge ist Thioformanilid unzersetzt löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Es löst sich leicht in Aether und schmeckt intensiv bitter.

Nitrosoformanilid $CHO.N.C_6H_5.(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig. Man fällt die Lösung mit Wasser (FISCHER, *B.* 10, 959). — Gelblich weifse Nadeln. Schmelzp.: 39°. Sehr zersetzlich. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Cyanameisensäureanilid $(CN.CO.NH.C_6H_5)x$. *Bildung.* Cyanameisensäureester und Anilin setzen sich in Blausäure und Carbanilidsäureester um. Der polymere Paracyanameisensäureester wirkt aber, in alkoholischer Lösung, leicht auf Anilin ein und liefert das polymere Cyanameisensäureanilid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 219). — Feine, citronengelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem. Nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien tritt Oxalsäure auf.

Formo-p-Bromanilid $CHO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Formanilid; aus p-Bromanilin und Ameisensäureäthylester bei 100° (DENNSTEDT, *B.* 13, 234). — Lange Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung resultiren grosse, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thioformo-p-Bromanilid $CHS.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus Formo-p-Bromanilid und Schwefelphosphor (DENNSTEDT). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter Entwickelung von H_2S. — Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Formodiphenylamin $C_{13}H_{11}NO = CHO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder aus Ameisensäure und Diphenylamin (WILLM, GIRARD, *B.*

8, 1195). — Große, orthorhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Siedet im Vacuum bei 210—220°.

Acetanilid $C_8H_9NO = C_2H_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Chloracetyl (GERHARDT, *A.* 87, 164); bei anhaltendem Kochen von Anilin mit Eisessig (WILLIAMS, *A.* 131, 288). — *Darstellung.* Man kocht Anilin 1—2 Tage lang mit Eisessig und destillirt das gebildete Acetanilid ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Benzol.

Blätter (aus Wasser), rhombische Tafeln (BÜCKING, *J.* 1877, 679). Schmelzp.: 112° (G.). Siedet unzersetzt bei 295° (bei 755 mm) (WILLIAMS). Löslich in 189 Thln. Wasser von 6° (STÄDELER, ARENDT, *J.* 1864, 425). Spec. Gew. = 1,2105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. — Acetanilid, durch ein hellrothglühendes Rohr geleitet, zerfällt in Diphenylharnstoff, Anilin, C_6H_6, CNH (NIETZKI, *B.* 10, 476). — Beim Erwärmen mit Chlorschwefel entstehen Dithioacetanilid $S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ und Trithioacetanilid $S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (s. Phenyldisulfid). — Beim Kochen mit Schwefel werden CO_2, H_2S, das Anhydrid des Oxalylamidothiophenols $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$ und wenig Aethenylamidothiophenol gebildet (HOFMANN, *B.* 13, 1226).

Natriumacetanilid $C_2H_3O.NC_6H_5Na$ entsteht beim Eintragen von Natrium in eine heiße Xylollösung von Acetanilid (BUNGE, *A. Spl.*, 7, 122). — Krystallinisches Pulver.

$(C_2H_3O.NC_6H_5)_2.Hg$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Acetanilid mit HgO (PFAFF, OPPENHEIM, *B.* 7, 624). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°.

Acetanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 86). Mengt man gleiche Moleküle Acetanilid und PCl_5, so erfolgt eine Reaction nach der Gleichung: $CH_3.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. Das flüssige Produkt erstarrt beim Abkühlen durch Abscheidung des Körpers $CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5)$, der sich aber schon an feuchter Luft sofort zersetzt. Er verliert bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:NC_6H_5$ über. Dieses zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Acetanilid; mit Anilin liefert es Aethenyldiphenylamidin. $CH_3.CCl:NC_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. — Acetanilidchlorid verliert bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure. Es schmilzt unterhalb 50° und geht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in das salzsaure Salz der Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ über. $2CH_3.CCl.NC_6H_5 = C_{16}H_{15}ClN_2.HCl$.

Die freie Base $C_{16}H_{15}ClN_2 = {CH_3.C:NC_6H_5 \atop CH_2.CCl:NC_6H_5}$ wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch NH_3 gefällt. Sie krystallisirt aus Ligroïn in Prismen. Schmelzp.: 116—117°. Zersetzt sich oberhalb 125°. Die Salze krystallisiren schwer oder gar nicht.

$(C_{16}H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große rothe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure).

Die Base zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HCl und Acetanilid. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2H_2O = 2C_2H_3O.NHC_6H_5 + HCl$. — Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Anilin entsteht Aethenyldiphenylamidin. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2C_6H_5NH_2 = 2C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. — Erhitzt man die Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ auf 150—160°/₀, so geht sie in das salzsaure Salz einer chlorfreien Base $C_{16}H_{14}N_2$ über. $C_{16}H_{15}ClN_2 = C_{16}H_{14}N_2.HCl$.

Die Base $C_{16}H_{14}N_2$ ist amorph und geht durch Wasser leicht in Aethenyldiphenylamidin über. $C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{14}H_{14}N_2$. Das Platindoppelsalz ist amorph und in kochendem Wasser und Weingeist sehr schwer löslich.

Nitrosoacetanilid $C_2H_3O.NC_6H_5(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acetanilid (FISCHER, *B.* 9, 463). — Sehr unbeständig. Lässt sich nicht umkrystallisiren. Schmilzt bei 40—41° und ist bei 46° völlig zersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Aether; bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Nitrosoacetanilid in Nadeln zurück. — Mit Alkohol und Zinkstaub oder Eisessig und Zinkstaub wird Acetanilid regenerirt.

Diacetanilid $C_{10}H_{11}NO_2 = (C_2H_3O)_2.NC_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl $C_6H_5.NCS$ und Essigsäure bei 130—140° (HOFMANN, *B.* 3, 770). $C_6H_5.NCS + 2C_2H_4O_2 = (C_2H_3O)_2N.C_6H_5 + CO_2 + H_2S$. — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Zerfällt mit Alkalien in Anilin und Essigsäure.

Chloressiganilid $C_2H_2ClO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *Bl.* 19, 400); aus Chloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1376). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134,5° (MEYER, *B.* 8, 1152). Sublimirbar. Leicht löslich in Aether und Essigsäure. — Verbindet sich nicht mit HgO. — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$; dasselbe liefert ein Platindoppelsalz $(C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 518). — Erhitzt man es mit mäßig concentrirtem, alkoholischem Ammoniak im Rohr, auf 100°, so entsteht

Diglykolamidsäureanilid $C_{16}H_{17}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2 - CO.NHC_6H_5 \\ NH \\ CH_2 - CO.NHC_6H_5 \end{matrix}$ (MEYER). Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 140,5° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Sein in Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz schmilzt bei etwa 172°.

Nach TOMMASI (*Bl.* 22, 3) soll bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloressiganilid bei 40—50° ein amorpher Körper $C_8H_{11}NO_3$ entstehen, der bei 65° weich wird und bei 115° geschmolzen ist. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig. T. betrachtet ihn als Glykolsäureanilid $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5) + H_2O$. Das Wasser entweicht aber nicht bei 100°. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf den Körper.

Dichloressiganilid $CHCl_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat $C_2HCl_3O.CNH.CNOH$ (CECH, *B.* 9, 337); aus Chloral und Anilin, bei Gegenwart von KCy (CECH, *B.* 9, 1022); aus Chloralcyanacetyl $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ und Anilin (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1063); aus Dichloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1265); beim Erwärmen von Dichloracetamid $C_2HCl_2O.NH_2$ mit Anilin (CECH, *B.* 10, 1266). — Krystallschuppen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus Aether-alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Trichloressiganilid $C_2Cl_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und $C_2Cl_3O.Cl$, in ätherischer Lösung (JUDSON, *B.* 3, 783). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°; 94° (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2. — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 517.

Acetylderivate der Chloraniline $C_8H_8ClNO = C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$.

1. o-Chloracetanilid. Lange, breite Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 87—88°. In Benzol (C_6H_6) leichter löslich als p-Chloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 100).

2. m-Chloracetanilid. Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2, C_6H_6, sehr schwer in Ligroïn (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 104).

3. p-Chloracetanilid. Dicke Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 172,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98).

Acetylderivate der Dichloraniline $C_8H_7Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215).

1. (a-)o-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120,5°. Ziemlich löslich in 50-procentiger Essigsäure.

2. (v-)o-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3$). Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Essigsäure (von 50%); leichter in Alkohol.

3. (a-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. Essigsäure (von 90%) und leitet Chlor ein, unter Abkühlung, bis eine Gewichtszunahme von 1,05 Thln. erfolgt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Grofse Rhomboëder. Schmelzp.: 143°.

Verbindung mit unterchloriger Säure $C_8H_8Cl_2.NH(C_2H_3O) + HClO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine essigsaure Lösung von Acetanilid (WITT, *B.* 8, 1226). — Oel. Spec. Gew. = 1,3893 bei 20°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert beim Behandeln mit Alkohol Alkalien, sogar Aether, unterchlorige Säure und hinterlässt Dichloracetanilid.

4. (s-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5$). Schmelzp.: 186—187°.

5. (v-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6$). Nadeln. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure (von 50%).

6. p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5$), Kleine Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50procentiger Essigsäure und noch schwerer in kaltem Benzol.

Acetylderivate der Trichloraniline $C_8H_6Cl_3NO = C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 232).

(s-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure (von 50%).

(a-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$). Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Benzol und noch viel schwerer in Essigsäure (von 50%).

(v-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4$). Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und C_6H_6.

Tetrachloracetanilid $C_8H_5Cl_4NO = C_6HCl_4.NH(C_2H_3O).(NH_2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 :$

2:3:4:6). Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%). Wird nicht zerlegt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237).

Acetbromanilid $C_8H_8BrNO = C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Bromanilid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. In Alkohol löslicher als die p-Verbindung (KÖRNER).

2. Acet-p-Bromanilid. *Darstellung.* Man trägt die theoretische Menge Brom in eine Eisessiglösung von Acetanilid ein (REMMERS, *B.* 7, 346) und reinigt durch Umkrystalliren aus Alkohol (GÜRCKE, *B.* 8, 1114). — Monokline Prismen (MÜGGE, *J.* 1879, 415). Schmelzp.: 165,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Mäfsig löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat des (a-)m-Dibromanilins $C_8H_7Br_2NO = C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2$: Br : Br = 1 : 2 : 4). Lange Nadeln oder kleine Rhomboëder. Monokline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 415). Schmelzp.: 146° (REMMERS, *B.* 7, 348).

Acetylderivat des (s-)Tribromanilins $C_8H_6Br_3NO = C_6H_2Br_3.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2$: Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Chloracetyl (REMMERS, *B.* 7, 349). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 232°.

Diacettribromanilid $C_{10}H_8Br_3NO_2 = C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* 7, 350). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acet-p-Jodanilid $C_8H_8JNO = p\text{-}C_6H_4J.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Acetanilid mit 1 Mol. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

Acetnitranilide $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Nitranilid. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Lösen von Acetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (s. Nitranilin). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78° (GRETHEN, *B.* 9, 775). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$.

2. Acet-m-Nitranilid. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 141—143° (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 183).

3. Acet-p-Nitranilid. Rhombische Prismen (ARZRUNI, *J.* 1877, 684). Schmelzp.: 207° (RUDNEW, *Z.* 1871, 202).

Acetdinitranilide $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. 1. (a-)m-Dinitracetanilid (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Darstellung.* Durch Eintragen von 10 Thln. Acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Vitriolöl und 50 Thln. rauchender Salpetersäure (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

2. (v-)m-Dinitracetanilid (NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (SALKOWSKY, *B.* 10, 1695).

Trichloressigdinitranilid $C_8H_4Cl_3N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2Cl_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichloressiganilid mit conc., kochender Salpetersäure (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). — Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge.

Acetylderivate der Chlornitraniline $C_8H_7ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_3O)$. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98).

1. m-Nitro-o-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5). Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. p-Nitro-o-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4). Nadeln. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol.

3. o-Nitro-m-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). Nadeln. Schmelzp.: 115°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

4. p-Nitro-m-Chloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4). Kleine hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Benzol.

Acetylderivate der Dichlornitraniline $C_8H_6Cl_2N_2O_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222).

1. (s-)Nitro-o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6). Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

2. (v-)Nitro-o-Dichloranilin NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

3. o-Nitro-(s-)m-Dichloranilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5). Blättchen. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50%).

4. p-Nitro-(s-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5). Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol.

5. o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)m-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,51) (WITT, *B.* 7, 1603). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 188°.

6. p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). Sehr große Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (WITT, *B.* 8, 144).

7. (s-)Nitro-p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%).

8. (v-)Nitro-p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6). Schmelzp.: 204—205°.

Acetdichlordinitranilid $C_8H_5Cl_2N_3O_5$ = $C_6HCl_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. ($NH_2$:$NO_2$:Cl:Cl:$NO_2$ = 1:2:3:4:6) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)o-Acetdichloranilid (Schmelzp.: 120,5°) in Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,52), neben zwei isomeren Acetdichlornitraniliden (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Schmelzp.: 245—246°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%), leichter in Alkohol.

Acettrichlornitranilid $C_8H_5Cl_3N_2O_3$=$C_6HCl_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$($NH_2$: NO_2 : Cl : Cl : Cl =1:6(?):2:4:5). *Bildung.* Beim Nitriren von a-Trichloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 235). — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50%), leichter in kochendem Benzol.

Acet-p-Brom-o-Nitranilid $C_8H_7BrN_2O_3$ = $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$($NH_2$: NO_2 : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren p-Bromacetanilid (HÜBNER, RETSCHY, *B.* 6, 796). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 104°; (102° REMMERS, *B.* 7, 347).

Acetdibromnitranilid $C_8H_6Br_2N_2O_3$ = $C_6H_2Br_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$($NH_2$: Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von Acet-(m-)Dibromanilid (Schmelzp.: 146°) (REMMERS, *B.* 7, 348). — Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkalien.

Acettribromnitranilid $C_8H_5Br_3N_2O_3$ = $C_6HBr_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$.($NH_2$:Br:$NO_2$:Br:Br = 1:2:3:4:6. *Bildung.* Beim Nitriren von Acettribromanilid (Schmelzp.: 232°) (REMMERS, *B.* 7, 351). — Gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diacettribromnitranilid $C_{10}H_7Br_3N_2O_4$ = $C_6HBr(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Tribromdiacetanilid (REMMERS, *B.* 7, 351). — Geht durch anhaltendes Kochen mit Alkalien in Acettribromnitranilid über.

Methylacetanilid $C_9H_{11}NO$ = $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 101—102° (HEPP, *B.* 10, 329); 99,5° und Siedep.: 245° (HOFMANN, *B.* 10, 599).

Acetmethyl-p-Bromanilid $C_9H_{10}BrNO$ = $C_6H_4Br.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Methyl-p-Bromanilin oder Methyl-p-Bromnitrosoanilin und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Schmelzp.: 90°.

Acetyldiphenylamin $C_{14}H_{13}NO$ = $(C_6H_5)_2.N(C_2H_3O)$. Große Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99,5° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1510); 175° (WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1196).

Thiacetanilid C_8H_9NS = $CH_3.CS.NH(C_6H_5)$ = $CH_3.C(SH):N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetanilidchlorid $CH_3.CClN.C_6H_5$ und H_2S (LEO, *B.* 10, 2134). Wird leichter dargestellt durch ¼ stündiges Erhitzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor (HOFMANN, *B.* 11, 339). Man zieht das gebildete Thiacetanilid durch siedendes Wasser aus.

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Verhält sich wie eine Säure; der Wasserstoff des Anilinrestes NHC_6H_5 kann durch Metalle (Na) und Alkyle vertreten werden. Löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Mit Natriumalkoholat entsteht $C_2H_3S.N(C_6H_5)Na$. Eine alkoholische Lösung dieses Natriumsalzes wird von Chloressigester heftig angegriffen und liefert Aethenyldiphenylamidin $NH(C_6H_5).C(CH_3).N(C_6H_5)$ (WALLACH, *B.* 11, 1595).

Wird der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ durch Alkyle vertreten, so entstehen 2 Reihen isomerer Derivate. Lässt man auf das Natriumsalz des Thiacetanilids Alkyljodide einwirken, so entstehen Isothioanilide $CH_3.C(SR).N(C_6H_5)$, infolge einer Umlagerung, und man muss daher annehmen, dass schon im Natriumsalze das Natrium an Schwefel gebunden ist. — Die Isothioanilide zersetzen sich beim Schütteln mit (1 Mol.) Salzsäure in Thiacetsäureester und Anilinsalz. Schon in der Kälte wirken Basen ein und erzeugen Amidine; kocht man die Isothioanilide mit salzsauren Basen, so entstehen Mercaptane und salzsaure Amidinsalze (Darstellung von Amidinen). — Die normalen alkylirten Thioanilide $CH_3.CS.N(CR)C_6H_5$ entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf alkylirte Anilide. Sie haben einen viel höheren Siedepunkt als die Isothioanilide.

Thiacetmethylanilid $C_9H_{11}NS$ = $CH_3.CS.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylacetanilid $CH_3CO.N(CH_3)C_6H_5$ und Schwefelphosphor (WALLACH, *B.* 13, 528). — Monokline Tafeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 58—59°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Methylisothiacetanilid $C_9H_{11}NS$ = $CH_3.C(SCH_3).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Natrium-

thiacetanilid, Natriumalkoholat und Methyljodid (WALLACH, *B.* 11, 1595). — Siedep.: 244 bis 245° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Zerfällt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Thiacetsäuremethylester und jodwasserstoffsaures Methylanilin (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacetanilid $C_{10}H_{13}NS = CH_3.C(SC_2H_5).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Thiacetanilid, (1 Mol.) Natriumalkoholat und (1 Mol.) Aethylbromid (WALLACH, *B.* 11, 1590). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 255—257° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit (1 Mol.) verdünnter Salzsäure in Thiacetsäureäthylester und salzsaures Anilin. Wird Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylisothiacetanilids geleitet, so fällt das salzsaure Salz aus, welches mit $PtCl_4$ das wenig lösliche Doppelsalz $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$ bildet. Beim Erhitzen des trocknen salzsauren Salzes entstehen C_2H_5Cl und Aethenyldiphenylamidin. Diese Base entsteht auch beim Kochen des Aethylisothiacetanilids mit krystallisirter Oxalsäure. — Bleibt Aethylisothiacetanilid einige Zeit mit Anilin kalt stehen, oder erwärmt man es mit trocknem, salzsauren Anilin, so entstehen Aethenyldiphenylamidin und Mercaptan.

Propylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS = CH_3.C(S.C_3H_7).NC_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 270 bis 273° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isopropylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS$. Flüssig. (W., B.).

Isobutylisothiacetanilid $C_{12}H_{17}NS = CH_3.C(S.C_4H_9).N(C_6H_5)$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (W., B.).

Allylisothiacetanilid $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C(S.C_3H_5).N(C_6H_5)$. Flüssig. Siedet oberhalb 260° unter Zersetzung (W., B.).

Thiacetdiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 192, 39). $CH_3.C(NH)N(C_6H_5)_2 + CS_2 = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2 + CNHS$. — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 110,5—111°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Propionanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.NH(C_3H_5O)$. Blättchen. Schmelzp.: 92°. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,42 Thle. Viel leichter löslich in Alkohol und Aether (SESTINI, *Z.* 1871, 35).

Butyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.NH(C_4H_7O)$. Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 90°. Siedet unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERHARDT, *A.* 87, 166).

Isovaleranilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.NH(C_5H_9O)$. Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (CHIOZZA, *A.* 84, 109). — Das aus synthetisch dargestellter Isobutylameisensäure bereitete Anilid schmilzt bei 100° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

Myristinanilid $C_{20}H_{33}NO = C_6H_5.NH(C_{14}H_{27}O)$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Kochen von Myristinsäure mit Anilin (MASINO, *A.* 202, 174). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 84°. Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Stearinanilid $C_{24}H_{41}NO = C_6H_5.NH(C_{18}H_{35}O)$. *Darstellung.* Man destillirt Stearinsäure mit überschüssigem Anilin bei 230° (PEBAL, *A.* 91, 152). — Sehr feine Nadeln (aus Weingeist) Schmelzp.: 93,6°.

Anilid der Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Anilin (BIFFI, *A.* 91, 107). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (B.); 105° (GERICKE, *A.* 100, 217). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 4,3 Thle. (MEYER, ASCHER, *B.* 4, 326).

Benzolsulfonsäure-p-Chloranilid $C_{12}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.(C_6H_4Cl)$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäureanilid und PCl_5 oder aus Benzolsulfonsäurechlorid und p-Chloranilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 425). — Rhombische Pyramiden (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 417). Schmelzp.: 120—122°. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar.

p-Chlorbenzolsulfonsäureanilid p-$C_6H_4Cl.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Chlorbenzolsulfonsäure und Anilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 426). — Nadeln. Schmelzp.: 104°.

Trinitrobenzolsulfanilid $C_{12}H_8N_4SO_8 = C_6H_4(NO_2)SO_2.NH[C_6H_3(NO_2)_2]$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolsulfanilid mit rauchender Salpetersäure (MICHLER, BLATTNER, *B.* 12, 1167). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

Toluolsulfonsäureanilide $C_{13}H_{13}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$ (MÜLLER, *B.* 12,

1348). 1) o-Derivat. Schmelzp.: 136°; — 2) m-Derivat. Schmelzp.: 72°; — 3) p-Derivat. Schmelzp.: 103°.

Anilide der Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

Phenylglycin $C_8H_9NO_2 = (NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und Anilin (MICHAELSON, LIPPMANN, *Z.* 1866, 15). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 2 Mol. Anilin und Wasser längere Zeit und dampft dann ein (SCHWEBEL, *B.* 10, 2046). — Kleine undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 126—127° (MEYER, *B.* 8, 1156). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Löst weder Silber-, noch Quecksilberoxyd, wohl aber $Cu(OH)_2$. Das Kupfersalz bildet dunkelgrüne Blättchen (SCHWEBEL).

Methylester $C_9H_{11}NO_2 = (NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Chloressigsäuremethylester wird mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt (MEYER, *B.* 8, 1157). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure. Verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = (NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methylester. — Blättchen. Schmelzp.: 57—58°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Salzsäure und in heifsem Alkohol.

Anhydrid $C_8H_7NO = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \!\!>\! N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylglycin auf 140—150° (MEYER, *B.* 10, 1967). — Kleine, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Amid $C_8H_{10}N_2O = (NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Chloressigsäureamid mit 1 Mol. Anilin (MEYER, *B.* 8, 1157). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O = (NHC_6H_5).CH_2.CO.NHC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureester mit 4 Mol. Anilin und Wasser auf 130—140° (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 74); beim Erhitzen von Chloressigsäureamid, Chloressiganilid, Chloracetylchlorid oder Phenylglycin mit Anilin (MEYER, *B.* 8, 1156). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sowie in Alkohol und Aether.

Nitril $C_8H_8N_2 = (NHC_6H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloracetonitril $CH_2Cl.CN$ mit 2 Mol. Anilin und Aether auf 80—90° (ENGLER, *B.* 6, 1004). — Dickes, gelbes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren. — Das salzsaure Salz krystallisirt, verliert aber durch viel Wasser die Säure. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nicht krystallisirbar.

p-Bromphenylglycin $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Chloressigsäure und (2 Mol.) p-Bromanilin, destillirt den Aether ab und kocht den Rückstand kurze Zeit mit Wasser (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Sehr unbeständige Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{12}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether.

p-Bromanilid $C_{14}H_{12}Br_2N_2O = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem p-Bromanilin; beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) p-Bromanilin mit Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ (DENNSTEDT). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 161°, sublimirt aber schon bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser.

Tribromphenylglycin $C_8H_6Br_3NO_2 = NH(C_6H_2Br_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycin und Bromwasser (SCHWEBEL, *B.* 11, 1131). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

Nitrosophenylglycin $C_8H_8N_2O_3 = NC_6H_5(NO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man löst Phenylglycin in Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (SCHWEBEL, *B.* 11, 1132). — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Leicht löslich in warmem Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze.

Dimethylphenylglycin $C_{10}H_{15}NO_3 = (OH)N(C_6H_5.CH_3.CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $ClN.C_6H_5(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Monochloressigsäure mit Dimethylanilin und Aether (ZIMMERMANN, *B.* 12, 2206). — Lange Nadeln. Silberoxyd scheidet daraus die freie Base ab, die stark basisch und äufserst zerfliefslich ist, deren Salze aber nicht krystallisiren.

Aethylesterchlorid $ClN.C_6H_5(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigäthyl-

ester und Dimethylanilin bei 100° (Z.). — Lange Nadeln. Verbindet sich mit $PtCl_4$. — $(C_{12}H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Glykolsäureanilid (isomer mit Phenylglycin) $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Glykolid und Anilin bei 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 104). — Lange, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 108°. 1 Thl. löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 20° und in 1 Thl. Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Diglykolamidsäureanilid s. S. 897.

Anilidobuttersäuren $C_{10}H_{13}NO_2$. 1. *α*-Anilidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Brombuttersäure mit einer ätherischen Anilinlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 203). — Glänzende Körner. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silbersalze und salpetersaures Quecksilberoxydul.

$C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

2. *β*-Anilidobuttersäure $CH_3.CH(NHC_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6—8 stündigem Kochen von *β*-Chlorbuttersäureester mit (3—4 Mol.) Anilin entsteht salzsaures *β*-Anilidobuttersäureanilid und *β*-Butyranilbetaïn, neben harzigen Produkten. Aether nimmt aus dem Reaktionsprodukte das Butyranilbetaïn auf. Das in Aether Unlösliche giebt an Wasser salzsaures Anilin ab und hinterlässt salzsaures Anilidobuttersäureanilid (BALBIANO, *B.* 13, 312).

β-Anilidobuttersäure krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_{12}NO_2)_2$ (bei 100°). Kleine Schuppen.

Anilid $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. — $C_{16}H_{18}N_2O.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 206—207°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

***β*-Butyranilbetaïn** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{NH_2(C_6H_5) \atop CH_2.CO.}\rangle O$. *Darstellung.* Das rohe, durch Aether ausgezogene Butyranilbetaïn wird auf 190° erhitzt, mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und dann an Oxalsäure gebunden. Das Oxalat zerfällt beim Behandeln mit Baryt, in der Kälte, in freies Butyranilbetaïn (das durch Aether ausgezogen werden kann) und in *β*-anilidobuttersaures Baryum. — *β*-Butyranilbetaïn bildet eine undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol.

***α*-Anilidoisovaleriansäure** $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus *α*-Bromisovaleriansäure und Anilin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 445). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 6—7 Thle.; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt schon in der Kälte Silberlösung. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diphenylamidoessigsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (NC_6H_5.H)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Fällt als farbloser, schnell hellgelb werdender Niederschlag aus, beim Versetzen von wässriger Glyoxylsäure mit Anilin (BÖTTINGER, *B.* 11, 1559). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Anilin u. a. Körper.

Anilbrenztraubensäure $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.N.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Scheidet sich, bei längerem Stehen, einer mit (2 Mol.) Anilin versetzten, ätherischen Lösung von Brenztraubensäure ab (BÖTTINGER, *A.* 188, 336). $C_3H_4O_3 + C_6H_7N = C_9H_9NO_2 + H_2O$.

Krystalle. Schmilzt unter CO_2-Entwicklung bei 122°. Leicht löslich in Wasser. Die sauer reagirende Lösung entwickelt beim Kochen CO_2, Anilin und hält Aniluvitoninsäure. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Krystallinisch. In Wasser äufserst leicht löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aniluvitoninsäure $C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_6H_4<{N.(CO_2H) \atop C(CH_3)}\gg CH + H_2O$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen von Anilbrenztraubensäure mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 191, 321; *B.* 14, 90). — Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 241—242°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Chinolin C_9H_7N. Mit Zn und HCl entsteht ein Reduktionsprodukt, das von $PtCl_4$ wieder zu Aniluvitoninsäure oxydirt wird. Mit $KMnO_4$ entsteht Pyridintricarbonsäure.

$C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln, verliert beim Behandeln mit kaltem Wasser alle Säure. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. — $Ba.(C_{11}H_8NO_2)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Kleine Blättchen.

Anilide zweibasischer Säuren.

Phenyloxamid $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Cyananilin mit Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 183); aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Ammoniak (KLINGER, *A.* 184, 279). — Schmelzp.: 224°. Giebt mit PCl_5 einen hellgelben, festen Körper, der von Alkalien zersetzt wird (WALLACH, *B.* 14, 741).

Methylphenyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. Aus Methyloxamethan $NH(CH_3).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 179—186°. Sublimirt leicht.

Aethylphenyloxamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethyloxamethan $NH(C_2H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder bequemer aus Phenyloxamethan $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 66). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem.

Base $C_{10}H_9ClN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 740). — $(C_{10}H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylphenyldithiooxanilid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = NH(C_2H_5).C_2S_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim aufeinanderfolgenden Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 und H_2S (WALLACH, *B.* 14, 740). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 36—37°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Oxanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160—180° (GERHARDT, *A.* 60, 308); beim Verdampfen von Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4$ mit verd. Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 180). — *Darstellung.* Nach GERHARDT aus oxalsaurem Anilin. Man entzieht dem Rückstande durch kalten Alkohol das Formanilid und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. — Schuppen. Schmelzp.: 245°; Siedep.: 320°. Unlöslich in kaltem Weingeist, kochendem Wasser, Aether. Wenig löslich in kochendem Weingeist, leichter in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in CO, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *B.* 12, 1065; 13, 527; 14, 740.

Nitrosooxanilid $C_{14}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.N(C_6H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Oxanilid (FISCHER, *B.* 10, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

p-Dinitrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4O_6 = C_2O_2[NC_6H_4(NO_2).H]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, RUDOLPH, *B.* 8, 473). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in p-Nitranilin und Oxalsäure.

Thiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Oxanilidchlorid und H_2S (WALLACH, *B.* 13, 527). — Mussivgoldähnliche Blättchen. Schmelzp.: 135°. Verbindet sich mit Natron, die Verbindung wird durch CO_2 zerlegt.

Oxanilsäure $C_8H_7NO_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten lang bei starker Hitze (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 15). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung (zur Fällung der Oxalsäure) mit Kalk gekocht und das Filtrat, nach dem Ansäuren durch Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt (CLAUS, *Z.* 1868, 158). — Krystallisirt aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Benzol in Nadeln, aus Aether in Schuppen. Schmilzt wasserfrei bei 149—150° (KLINGER, *A.* 184, 265). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, weniger in heifsem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, in Alkohol (von 80%) gelöst, durch salpetrige Säure in Phenol, Stickstoff und Oxalsäure (CLAUS). Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder conc. Kalilauge in Anilin und Oxalsäure gespalten.

Salze: GERHARDT, LAURENT. —

$NH_4.C_8H_6NO_3$. Blätter, wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Aus der Lösung des Salzes fällt Salzsäure $NH_4.C_8H_6NO_3 + C_8H_7NO_3$. — $Ca(C_8H_6NO_3)_2$. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 120°). Blättchen. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Tafeln. — Saures Anilinsalz $C_6H_5(NH_2).2C_8H_7NO_3$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit Oxalsäure (s. oben) und kocht die Schmelze mit Wasser aus. Beim Erkalten krystallisirt das saure Anilinsalz in Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser lösen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_8H_6NO_3$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Stunden lang, am Kühler, 250 Thle. Oxalester mit 156 Thln. Anilin, zieht die Masse mit warmem Alkohol (von 90%) aus und verdunstet die alkoholische Lösung (KLINGER, *A.* 184, 263). Tafeln und Prismen. Schmelzp.: 66—67°. Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 260—300°.

Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol u. s. w.; etwas löslich in heifsem Wasser. **Zerfällt** beim Kochen mit alkoholischem Kali rasch in oxanilsaures Kalium und Alkohol. **Ammoniak** und Anilin erzeugen sofort Niederschläge von Phenyloxamid, resp. Oxanilid.

Chlorid des Oxanilsäureesters $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Moleküle Oxanilsäureester und PCl_5 wird auf höchstens 70° erwärmt und dann mit Ligroïn (Siedep.: 50—70°) gefällt (KLINGER, *A.* 184, 268). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Sehr leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Sehr unbeständig. Zerfällt oberhalb 70° in Salzsäure und das Chlorid $\begin{matrix}CCl:N(C_6H_5) \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, das aus Ligroïn in Nadeln krystallisirt, die bei 91° schmelzen. Dieses Chlorid $C_{10}H_{10}ClNO_2$ ist ebenso zersetzlich wie das Chlorid $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$. Beide zerfallen an feuchter Luft in Salzsäure und Oxanilsäureester. Mit wässrigem Ammoniak entsteht Phenyloxamid. Anilin erzeugt mit beiden Chloriden das Amidin $C_{20}H_{17}N_3O = NH(C_6H_5).CO.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$, welches aus Benzol in Flittern oder Blättchen krystallisirt und bei 234—235° schmilzt. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt es in Anilin und Oxanilid. $C_{20}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2O_2(NC_6H_5.H)_2$.

Acetyloxanilsäureester $C_{12}H_{13}NO_4 = N(C_6H_5.C_2H_3O).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Oxanilsäureester und Chloracetyl (KLINGER). — Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 64—65°.

p-Bromoxanilsäureester $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Man fügt Brom zur Lösung des Oxanilsäureesters in CS_2 (KLINGER). — Blättchen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in der Wärme. Zerfällt mit Alkalien in Oxalsäure und p-Bromanilin.

Succinphenylamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Succinanil und alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 182). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwierig in kochendem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in NH_3 und Succinanil. Giebt beim Kochen mit Kalkmilch NH_3 und Succinanilsäure. — Die siedende wässrige Lösung nimmt HgO auf unter Bildung einer in kochendem Wasser äufserst schwer löslichen, krystallinischen Verbindung.

Succinanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_4H_4O_2.(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Bernsteinsäure wird 8—10 Min. lang mit Anilin erhitzt und die Masse hierauf mit Wasser aufgekocht. Dabei geht Succinanil in Lösung, während Succinanilid zurückbleibt (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 27). Zur Reinigung löst man das Succinanilid durch Kochen mit alkoholischem Kali und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 187). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227° (M.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Höchst beständig: löst sich unzersetzt in conc. Salpeter- oder Schwefelsäure. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung, ebenso alkoholisches Kali. Mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in Anilin und Bernsteinsäure. Bei der trocknen Destillation wird es in Anilin und Succinanil gespalten.

Succinanil $C_{10}H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Siehe Succinanilid. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte 8 Thle. Anilin mit 9 Thln. Bernsteinsäure, bis das Sieden des Gemenges nachgelassen hat, und destillirt dann rasch bei verstärktem Feuer. Das Destillat krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Siedet bei etwa 400°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Phenylsuccinamid über. Beim Kochen mit Baryt, Kalk oder $Pb(OH)_2$ entstehen succinanilsaure Salze.

Nitrosuccinanil $C_4H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Succinanil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitrosuccinanile, die man durch $CHCl_3$ trennt. Das darin schwer lösliche ist das p-Derivat, während o-Nitrosuccinanil in $CHCl_3$ löslicher ist (TAYLOR, *B.* 8, 1225).

o-Nitrosuccinanil. Sehr grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 156°. Löslich in Wasser und Alkohol.

p-Nitrosuccinanil. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin.

Succinanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinanil mit wässrigem Ammoniak (LAURENT, GERHARDT), oder besser mit Kalk oder Baryt (MENSCHUTKIN). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Succinanil. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas tritt Spaltung in Anilin und Bernsteinsäureester ein.

$Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das charakteristische Bleisalz wird erhalten beim Kochen von Succinanil mit Wasser und $Pb(OH)_2$. Es krystallisirt in langen, feinen, kugelförmig vereinigten Nadeln und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Pyrotartranil $C_{11}H_{11}NO_2 = C_5H_6O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Man kocht 15 Min. lang gleiche Moleküle Brenzweinsäure und Anilin und krystallisirt die Masse aus Wasser um (ARPPE, *A.* 90, 139; BIFFI, *A.* 91, 105). — Krystallpulver. Schmelzp.: 98° (A.); 104° (B.). Siedet gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und sehr leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Pyrotartranilsäure über.

p-**Nitropyrotartranil** $C_5H_6O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Pyrotartranil in höchst conc. Salpetersäure (ARPPE). — Lange Naden (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Pyrotartranilsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_6O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrotartranil mit Alkalien (ARPPE; BIFFI). — Nadeln. Schmilzt bei 147°, dabei zum Theil in Wasser und Succinanil zerfallend. Wenig löslich in Wasser und wird daher aus den Salzen durch Säuren (sogar Essigsäure) gefällt. Leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{11}H_{12}NO_3)_2$. Niederschlag, wird beim Stehen körnig-krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Pulvriger Niederschlag.

p-**Nitropyrotartranilsäure** $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_5H_6O.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Nitropyrotartranil in eine kochende Sodalösung (ARPPE). — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmelzp.: etwas über 150°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag.

Suberanilid $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_8H_{12}O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin entstehen Suberanilid und Suberanilsäure. Löst man das Gemenge in kochendem Alkohol, so krystallisirt zunächst Suberanilid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 30). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 183°. Völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert.

Suberanilsäure $C_{14}H_{19}NO_3 = NH(C_6H_5).C_8H_{12}O_2.OH$. *Bildung.* Siehe Suberanilid. — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Ca- und Ba-Salz sind wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag.

Roccellanilid $C_{29}H_{42}N_2O_2 = C_{17}H_{30}O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Aus Roccelsäure und überschüssigem Anilin bei 180—200° (HESSE, *A.* 117, 342). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,3°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether.

Itakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Itakonsäure mit überschüssigem Anilin (GOTTLIEB, *A.* 77, 282). — Kleine Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist (von 80%), fast gar nicht in kaltem Wasser.

Pentanitroitakonanilid $C_{17}H_{11}N_7O_{12} = NH.C_6H_2(NO_2)_3.C_5H_4O_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itakonanilid mit Salpeterschwefelsäure (GOTTLIEB, *A.* 85, 40). — Amorph, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Itakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin und überschüssiger Itakonsäure auf etwas über 100° (GOTTLIEB, *A.* 77, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 189°. Geht beim Erhitzen auf 260° über in Itakonanilid, Itakonsäure, Citrakonsäure und Citrakonanil. — $Ba(C_{11}H_{10}NO_3)_2$ (bei 170°). Gummi. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 160°). — $Ag.\bar{A}$.

Citrakonanil $C_{11}H_9NO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Citrakonsäureanhydrid oder Citrakonsäure und Anilin bei 100°; aus Mesakonsäure und Anilin bei 240° (GOTTLIEB, *A.* 77, 277). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser. Sublimirt unzersetzt.

p-**Jodcitrakonanil** $C_{11}H_8JNO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4J$. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und Citrakonsäure in der Wärme (GOTTLIEB). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dinitrocitrakonanil $C_{11}H_7N_3O_6 = C_5H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (10 Thln.) Citrakonanil in (150 Thln.) eines Gemisches von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (GOTTLIEB, *A.* 85, 21). Man fällt mit Schnee und krystallisirt aus Weingeist um (RUDNEW, *Z.* 1871, 203). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, sehr leicht in siedendem. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung in Citrakonsäure und m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$).

Citrakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem

Kochen von Citrakonanil mit verdünntem, wässrigem Ammoniak (GOTTLIEB, *A.* 77, 280). Nach dem Erkalten versetzt man mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge gleicher Theile Aether und Weingeist (von 80%) um. Dann bleibt das mitgefällte Citrakonanil in Lösung. — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Citrakonanil. Die Salze gehen beim Kochen mit Wasser in citrakonsaure Salze über, unter Abscheidung von Anilin.

Dinitrocitrakonanilsäure $C_{11}H_9N_3O_7$ = $[NH.C_6H_3(NO_2)_2].C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dinitrocitrakonanil in eine siedende, verdünnte Sodalösung (GOTTLIEB, *A.* 85, 24). — Nadeln. Zerfällt sehr leicht in Citrakonsäure und m-Dinitranilin. — $Ag.C_{11}H_8N_3O_7$. Blassgelbe Schüppchen.

Camphoranil $C_{16}H_{19}NO_2$ = $C_{10}H_{14}O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Anilin entstehen Camphoranil und Camphoranilsäure. Durch verdünntes Ammoniak wird Letztere ausgezogen (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 35). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak in Camphoranilsäure über.

Camphoranilsäure $C_{16}H_{21}NO_3$ = $NH(C_6H_5).C_{10}H_{14}O_2.OH$. *Bildung.* S. Camphoranil. — Die aus den Salzen (durch Salpetersäure) gefällte Camphoranilsäure schmilzt beim Kochen mit Wasser harzartig zusammen, wird aber bei langem Kochen krystallinisch. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kochendem Wasser. — Ag.Ā.

Anilide mehratomiger Säuren.

Anilide der Aepfelsäure. 1. **Malanilid** $C_{16}H_{16}N_2O_3$ = $C_4H_4O_3(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Erhält man ein Gemenge von 2 Mol. Anilin und 1½ Mol. Aepfelsäure einige Stunden in gelindem Sieden, so entstehen Malanilid und Malanil. Kochendes Wasser entzieht dem Gemenge das Malanil (ARPPE, *A.* 96, 106). — Krystallflitter (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether.

2. **Malanil** $C_{10}H_9NO_3$ = $C_4H_4O_3.N.C_6H_5$. *Bildung.* S. Malanilid. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

3. **Malanilsäure** $C_{10}H_{11}NO_4$ = $NH(C_6H_5).C_4H_4O_3.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Malanil mit wässrigem Ammoniak (GOTTLIEB). — Krystallkörner. Schmelzp.: 145°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Malanil und Wasser. — Ag.Ā. Weißer Niederschlag.

Anilide der Weinsäure. 1. **Tartranilid** $C_{16}H_{16}N_2O_4$ = $C_4H_4O_4(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure und Anilin auf 140—150° entstehen Tartranilid und Tartranil, von denen Letzteres durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann (ARPPE, *A.* 93, 352). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr beständig. Schmilzt und zersetzt sich erst oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol.

2. **Tartranil** $C_{10}H_9NO_4$ = $C_4H_4O_4.NC_6H_5$. *Bildung.* Siehe Tartranilid. — Krystallpulver oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Tartranilsäure** $C_{10}H_{11}NO_5$ = $NH(C_6H_5).C_4H_4O_4.OH$. *Bildung.* Bei ¼stündigem Kochen von Tartranil mit Ammoniak (ARPPE). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 181°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_5)_2$. — Ag.Ā.

Chinanilid $C_{13}H_{17}NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (HESSE, *A.* 110, 342). — Kleine seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Anilide der Akonitsäure. 1. **Akonitdianil** $C_{18}H_{14}N_2O_3$=$NH(C_6H_5).C_6H_3O_3.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit Anilin auf 140°; aus dem Chlorid der Citronensäure [$C_6H_8O_6Cl_2$ (?) aus Citronensäure und PCl_5] oder dem Chloride der Citranilsäure [$C_{12}H_8NO_3Cl$ (?) aus Citranilsäure und 2 Mol. PCl_5] und Anilin (PEBAL, *A.* 98, 79). — Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. **Akonitanilsäure** $C_{12}H_9NO_4$ = $N(C_6H_5).C_6H_3O_3.OH$. *Bildung.* Man lässt 2 Mol. PCl_5 auf Citranilsäure einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser (PEBAL). $C_{12}H_{11}NO_5 + 2PCl_5 = C_{12}H_8NO_3Cl (?) + 2POCl_3 + HCl$ und $C_{12}H_8NO_3Cl + H_2O = C_{12}H_{19}NO_4 + HCl$. — Kleine gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_8NO_4$.

Anilide der Citronensäure. 1. **Citranilid** $C_{24}H_{23}N_3O_4$ = $C_6H_5O_4.(NC_6H_5.H)_3$. *Bildung.* Man erhitzt Citronensäure mit Anilin einige Zeit auf 140—150°. Aus dem Produkt

wird durch kochendes Wasser Citranilsäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in Alkohol, wobei Citranilid, gemengt mit Citrodianil, auskrystallisirt. Durch Kochen mit conc. Ammoniak entfernt man das Citrodianil (PEBAL, *A.* 82, 85). — Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist. Wird beim Kochen mit conc. Ammoniak nicht angegriffen. Aber beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 165° entsteht Citrodianilsäure.

2. **Citrodianil** $C_{18}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_6H_5O_4.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Siehe Citranilid. — Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. Geht beim Kochen mit conc. Ammoniak in Citrodianilsäure über.

3. **Citranilsäure** $C_{12}H_{11}NO_6 = N(C_6H_5).C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Citronensäure auf 140—150° (PEBAL). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in Citrodianil über (PEBAL, *A.* 98, 88). — $Ag.C_{12}H_{10}NO_6$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{10}NO_6$. Drusen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Citranilsäure mit NH_3 und $AgNO_3$, so fällt ein käsiger Niederschlag $Ag_2.C_{12}H_{11}NO_6$ aus. Derselbe entspricht offenbar der zweibasischen Citranilsäure $(OH)_2.C_6H_5O_4.NH(C_6H_5)$. Beim Behandeln mit Salzsäure in der Kälte entsteht aber daraus wieder einbasische Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_6$.

4. **Citrodianilsäure** $C_{18}H_{18}N_2O_5 = [NH(C_6H_5)]_2.C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Citrodianil mit conc. Ammoniak (PEBAL). — Nadeln. Schmilzt bei 153°, dabei in Citrodianil und Wasser zerfallend. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Geht beim Erhitzen mit Anilin in Citranilid über. — $Ba(C_{18}H_{17}N_2O_5)_2$ (bei 80°). Amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. — Anilinsalz $(C_6H_7N).C_{18}H_{18}N_2O_5$. Blättchen.

Anilid der Schleimsäure $C_{18}H_{20}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NC_6H_5.H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin auf 115—120°; beim Erhitzen von Schleimsäureester mit überschüssigem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 141). — Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren.

Anilinderivate der Kohlensäure.

1. **Phenylharnstoff** $C_7H_8NO = NH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eindampfen eines Gemenges von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat (HOFMANN, *A.* 57, 265); bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin (HOFMANN, *A.* 70, 130); beim Einleiten von Cyansäuredampf in trocknes Anilin (HOFMANN); aus Phenylcyanat $C_6H_5.NCO$ und Anilin (HOFMANN, *A.* 74, 13). Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von (3 Mol.) Anilin auf Knallquecksilber, in der Kälte, neben Diphenylguanidin (STEINER, *B.* 8, 518). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und Anilin auf 150—170° (FLEISCHER, *B.* 9, 995). $CO(NH_2)_2 + C_6H_5(NH_2) = NHC_6H_5.CO.NH_2 + NH_3$. — Man vermischt äquivalente Mengen Kaliumcyanat und salzsaures Anilin (WEITH, *B.* 9, 820). — Nadeln. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798). Schmelzp.: 147° (STEINER). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Verbindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in CO_2, NH_3 und Diphenylharnstoff. $NH_2.CO.NH(C_6H_5) = CO(NC_6H_5.H)_2 + CO(NH_2)_2$ (HOFMANN; STEINER). Geht beim Erhitzen mit 1 Mol. Anilin auf 180—190° in Diphenylharnstoff über (WEITH).

m-Nitrophenylharnstoff $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156; 70, 137). — Lange gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser).

Dimethylamidophenylharnstoff $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylcyanat $C_6H_5N.CO$ und Dimethylhydrazin $N(CH_3)_2.NH_2$ (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Doppelpyramiden. Schmelzp.: 108°. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Phenylcyanat und Dimethylhydrazin.

Dimethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Anilin mit Dimethylharnstoffchlorid $N(CH_3)_2.COCl$ (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1163). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Cyansäureäther und Anilin (WÜRTZ, *Bl.* [1862] 4, 203). — Kleine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Nitrosoäthylphenylharnstoff $C_9H_{11}N_3O_2 = N(NO)(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Aethylphenylharnstoff mit HCl und etwas überschüssigem Natriumnitrit und fällt mit Wasser (FISCHER, *A.* 199, 286). — Monokline

Prismen. Schmelzp.: 59,5°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, neben Aethylphenylharnstoff, eine kleine Menge Aethylphenylhydrazinharnstoff $NHC_6H_5.CO.N(NH_2)C_2H_5$. Letzterer zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in CO_2, Anilin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH.NH_2$.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = NH(NHC_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Phenylcyanat verbindet sich, in Gegenwart von viel (10 Vol.) Aether, lebhaft mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 295). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (Unterschied von Carbanilid) und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Aethylhydrazin und Phenylcyanat. — Versetzt man eine neutrale, schwefelsaure Lösung von Aethylphenylsemicarbazid mit Natriumnitritlösung, so scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, offenbar das Nitrosoderivat $NHC_6H_5.CO.NH.N(NO)C_2H_5$. Dasselbe wird von Alkalien sofort zerlegt unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Anilin.

Allylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenyloxalylharnstoff mit Baryt (MALY, *Z.* 1869, 263). $CO\langle{N.C_3H_5 \atop N.C_6H_5}\rangle C_2O_2 + 2H_2O = CO.N_2(C_3H_5)(C_6H_5)H_2 + C_2H_2O_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

Acetylphenylharnstoff $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff oder Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ (Acetanilid). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Phenylhydantoïn $C_9H_8N_2O_2 = CO\langle{NH.CO \atop NC_6H_5.CH_2}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylglycin und Harnstoff auf 150—160° (SCHWEBEL, *B.* 10, 2049). — *Darstellung.* Man lässt äquivalente Mengen von Kaliumcyanat, Ammoniumsulfat und Phenylglycin in wässriger Lösung einige Tage bei 40° stehen. Dann wird concentrirt und durch Alkohol das Kaliumsulfat abgeschieden. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol. Löst sich sehr leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit Baryt entsteht keine Phenylhydantoïnsäure.

Allylphenyloxalylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_3 = CO\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allylphenyloxalylthioharnstoff mit Silbernitrat in der Wärme (MALY, *Z.* 1869, 262). $CS\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2 + Ag_2O = CO\langle{NC_3H_5 \atop NC_6H_5}\rangle C_2O_2 + Ag_2S$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2. Zerfällt beim Behandeln mit Baryt in Oxalsäure und Allylphenylharnstoff.

2. **Diphenylharnstoff** $C_{13}H_{12}N_2O$. a. Symmetrischer (α-)Diphenylharnstoff (Carbanilid) $CO(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylcyanat $CO.NC_6H_5$ und Anilin oder Wasser (HOFMANN, *A.* 74, 15); beim Erhitzen von Phenylharnstoff; aus Anilin und $COCl_2$ (HOFMANN, *A.* 70, 138); aus Thiocarbanilid und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 70, 148); beim Erhitzen von Cyanursäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (CLAUS, *A.* 179, 126); beim Durchleiten von Acetanilid durch ein rothglühendes Rohr (NIETZKI). Aus Carbanilidsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und Anilin bei 160° oder beim Kochen des Esters mit conc. Kalilauge (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 160). $2NH(C_6H_5).CO.OC_2H_5 + H_2O = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_2H_6O + CO_2$. Beim Erhitzen von Anilin mit Orthokohlensäureäthyläther $C(OC_2H_5)_4$ auf 280° (BENDER, *B.* 13, 699). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Anilin auf 150—170° (BAEYER, *A.* 131, 252) oder besser: gleiche Moleküle Phenylharnstoff und Anilin werden auf 180—190° erhitzt (WEITH, *B.* 9, 821).

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (WEITH). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, Anilin und Triphenylguanidin (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585). — Wird von P_2O_5 in Anilin und Phenylcyanat gespalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° werden 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff gebildet. — Eine analoge Spaltung scheinen alle substituirten Harnstoffe zu erleiden (CLAUS, *B.* 9, 693).

Dimethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = CO(N.CH_3.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5)$ mit Methylanilin und etwas Zinkstaub, oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak. $2Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5) + 2NH_3 = CO.(NCH_3.C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). —

Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°; Siedep.: 350°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Diäthylcarbanilid $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NC_6H_5.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylphenylharnstoffchlorid $COCl.N(C_6H_5.C_2H_5)$ (aus Aethylanilin und $CO.Cl_2$) mit Aethylanilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser.

Acetylcarbanilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5.C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CREATH, *B.* 8 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CO.N_2(C_6H_5)_2.C_2H_3O.H + C_2H_3O.NH_2$. — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°.

Oxalylcarbanilid (Diphenylparabansäure) $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylguanidincyanür (oder Melanoximid) mit alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *J.* 1861, 529). $CH_3N_3(C_6H_5)_2.(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 3NH_3$. Aus α-Triphenylguanidincyanür und alkoholischer Salzsäure. $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 764). — Nadeln. Schmelzp.: 204° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Sieden mit Kali in CO_2, Anilin und Oxalsäure.

Oxaluranilid $C_9H_9N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_2O_2.OH$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Parabansäure mit Anilin (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 25). — Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Di-p-Chlorcarbanilid $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O = CO.(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben mehreren anderen Körpern, bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Chlorphenylthioharnstoff $CS(N.H.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkohol, CS_2 u. s. w. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung oberhalb 270°, ohne zu schmelzen.

Di-p-Bromcarbanilid $C_{13}H_{10}Br_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Brom; aus p-Bromanilin und Harnstoff bei 150—170° (W. OTTO, *B.* 2, 409). — Kleine Prismen. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Beginnt bei 215—225° zu sublimiren, ohne vorher zu schmelzen.

Tetrabromcarbanilid $C_{13}H_8Br_4N_2O = CO.(NH.C_6H_3Br_2)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylthioharnstoff $CS.(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Brom bei 100° (OTTO, *B.* 2, 410). — Nadeln. Schwer löslich. Sublimirt, ohne zu schmelzen.

Nitrocarbanilid $C_{13}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NHC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylthioharnstoff $NH.C_6H_5.CS.NH.C_6H_4(NO_2)_m$ und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°.

Di-m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{10}N_4O_5 = CO.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ und PbO (BRÜCKNER). — Kleine gelbe Nadeln. Schmilzt über 100°.

Tetranitrocarbanilid $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$, Diphenylguanidin oder Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 690; FLEISCHER, NEMES, *B.* 10, 1295). Man löst diese Körper in kalter, conc. Salpetersäure und kocht dann so lange, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln (LOSANITSCH, *B.* 11, 1541). — Gelbe Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Schmelzp.: über 200°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinnchlorür zu Diamidocarbanilid $CO.(NH.C_6H_4.NH_2)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Basen; löst sich daher in Kalkwasser und alkoholischem Ammoniak unter Bildung äufserst unbeständiger Salze. Nur beim Kochen von Tetranitrocarbanilid mit alkoholischem Kali wird ein grünes Krystallpulver des Kaliumsalzes $CO.[N.K.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ erhalten. Säuren scheiden daraus wieder Tetranitrocarbanilid ab. Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in K_2CO_3 und m-Dinitroanilin ein.

Dichlordinitrocarbanilid $C_{13}H_8Cl_2N_4O_5 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)Cl]_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphenylguanidin in Salpetersäure (LOSANITSCH, *Bl.* 32, 170). — Gelbe Krystalltafeln. Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

b. Unsymmetrischer (β-)Diphenylharnstoff $NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$. Leitet man $COCl_2$ in eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform, so scheidet sich salzsaures Diphenylamin ab, während aus der Lösung Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ krystallisirt (MICHLER, *B.* 8, 1665; 9, 396 vrgl. GIRARD, WILM, *Bl.* 25, 251). Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen; Schmelzp.: 85°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Diphenylamin, HCl und CO_2. Erhitzt man es im Rohr auf 100° mit

alkoholischem Ammoniak, so resultirt β-Diphenylharnstoff. — Lange Krystallnadeln. Schmelzp.: 189°. Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure eine blaue Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder bei der Destillation mit Kali in Diphenylamin, CO_2 und NH_3. — Bei der trocknen Destillation treten Cyansäure und Diphenylamin auf (MICHLER, *B.* 9, 715).

Diäthyldiphenylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Diäthylamin (MICHLER, *B.* 9, 711). — Kleine blättrige Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol.

3. **Triphenylharnstoff** $C_{19}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$, in Chloroform gelöst, und Anilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 398). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Wird durch festes Kali in CO_2, Anilin und Diphenylamin gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Diphenylamin. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Carbanil $CO.NC_6H_5$ und Diphenylamin (MICHLER, *B.* 9, 715).

Aethyltriphenylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = N(C_2H_5.C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Aethylanilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Kleine Nadeln.

4. **Tetraphenylharnstoff** $C_{25}H_{20}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ und (2 Mol.) Diphenylamin bei 200—220° (MICHLER, *B.* 9, 710). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Minuten lang Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin unter Zusatz von etwas Zinkstaub (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) bei 250° glatt in CO_2 und Diphenylamin.

5. **Carbanil** (Phenylcyanat) $C_7H_5NO = C_6H_5.N.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxamelanil $C_{15}H_{11}N_3O_2$ (HOFMANN, *A.* 74, 9); bei der Destillation des Oxanilids $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ für sich oder besser mit P_2O_5 (HOFMANN, *A.* 74, 33); aus Carbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 348). — *Darstellung.* Man destillirt Carbanilsäureester mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 655). $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = CO.NC_6H_5 + C_2H_5.OH$. — Stark riechende und heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 163°. Spec. Gew. = 1,092 bei 15°. Dampfdichte = 4,09 (ber. = 4,13). Zerfällt durch Wasser in CO_2 und Carbanilid. Verbindet sich mit Alkohol zu Carbanilidsäureester, mit Ammoniak, Anilin u. s. w. zu substituirten Harnstoffen.

Diphenyldicyanat $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Carbanil mit einigen Tropfen Triäthylphosphin in Berührung, wandelt sich in eine polymere Modifikation um (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 57). — Kleine, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (HOFMANN, *B.* 4, 246). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Weingeist. Geht beim Erhitzen wieder in Carbanil über. Verbindet sich beim Kochen mit Alkohol zu Diphenylallophansäureester. Verbindet sich mit Phenol bei 150° zu carbanilsaurem Phenyl $CO\langle{NH.C_6H_5 \atop OC_6H_5}$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt sofort Diphenylbiuret, mit Anilin entsteht Triphenylbiuret.

Phenylcyanurat $C_{21}H_{15}N_3O_3 = (C_6H_5.OCN)_3$. *Bildung.* Man leitet Chlorcyan in eine Lösung von Natriumphenylat in absolutem Alkohol, filtrirt vom Kochsalz ab und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Oel wird destillirt, bis ein Tropfen des Rückstandes erstarrt (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275). — Lange feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löslich in Benzol.

Phenylisocyanurat $(C_6H_5.N.CO)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmelamin mit Alkohol und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 268). $(C_6H_5.CN.NH)_3 + 3H_2O = (C_6H_5N.CO)_3 + 3NH_3$. — Prismen. Schmelzp.: 264°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Verflüchtigt sich zum gröfsten Theile unzersetzt.

p-Bromphenylcyanat $CO.N.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus dem p-Bromcarbanilidsäureäthylester mit P_2O_5 (DENNSTEDT, *B.* 13, 228). — Schmelzp.: 39°; Siedep.: 226°. Leicht löslich in Aether.

Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.N.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Berühren von p-Bromphenylcyanat mit Triäthylphosphin (DENNSTEDT). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Wenig löslich in kochendem, absolutem Aether. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Alkohol in Dibromphenylallophansäureester um. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dibromphenylbiuret.

6. **Carbanilsäure** $C_7H_7NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Es existiren nur die Ester derselben. Man erhält Letztere bei der Einwirkung von Anilin auf Chlorameisensäureester oder beim Zusammenbringen von Carbanil mit Alkoholen.

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_7H_6NO_2$. Entsteht auch aus Cyanameisensäureester und Anilin bei 100° (WEDDIGE). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 51,5—52°. (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 157). Siedet bei 237—238° unter geringer Zersetzung in Carbanil und Alkohol (HOFMANN, *B.* 3, 654). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2, Alkohol und Anilin. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, entstehen Harnstoff und Anilin. Beim Erhitzen mit Anilin auf 160° wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet. P_2O_5 spaltet in Alkohol und Carbanil. Bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Carbanilsäureester erhielt SCHIFF (*B.* 3, 649) im Destillat: Carbanilid, cyanursaures Phenyl und Triphenylbiuret (Schmelzp.: 105°).

Propylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_7H_6NO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—59° (RÖMER, *B.* 6, 1103).

Isobutylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_4H_9.C_7H_6NO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 80°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 216°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-Bromcarbanilsäuremethylester $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br.).CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (DENNSTEDT, *B.* 13, 229).

Aethylester $C_9H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br.).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Nitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_{10}N_2O_4 = NH[C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von in Chloroform gelöstem o-Nitranilin mit Chlorameisensäureester (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°.

Dinitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_9N_3O_6 = NH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Thiocarbanilsäureester $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5$ und conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Methylphenylharnstoffchlorid $C_8H_8ClNO = Cl.CO.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Methylanilin (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1165). — Quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylcarbaminsäureäthylester $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Diphenylamin (MERZ, WEITH, *B.* 5, 284). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°.

Chlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ — s. S. 909.

7. **Diphenylallophansäure** $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln von Diphenyldicyanat $(C_6H_5.NCO)_2$ mit Alkoholen (HOFMANN, *B.* 4, 246).

Methylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Schwerlösliche Krystallnadeln. Schmelzp.: 231°.

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Diphenyldicyanat.

Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2O_3 = C_5H_{11}.C_{14}H_{11}N_2O_3$. Krystalle. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromdiphenylallophansäureäthylester $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3 = NH.C_6H_4Br.CO.N(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ mit Alkohol (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerer Berührung mit Alkohol in p-Bromcarbanilsäureester $NH.C_6H_4Br.CO_2.C_2H_5$ über.

Thiophenylallophansäure-Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2SO_2 = CO.N_2H(C_6H_5)_2.CO.SC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Diphenyldicyanat und Isoamylmercaptan bei 160° (HOFMANN). — Lange Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 70°.

Phenylbiuret $C_8H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_6H_5)$ und PCl_3 (WEITH, *B.* 10, 1744). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$. a. *α-Diphenylbiuret* $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei längerem Sieden von Allophansäureäthylester oder Biuret mit Anilin (HOFMANN, *B.* 4, 265); aus Thioallophansäureester und Anilin (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystalle. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Ueberleiten von Salzsäuregas in Carbanil, Anilin und Cyansäure (?). $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NCO + C_6H_5.NH_2 + HNCO$. — Beim Erhitzen mit Anilin wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet.

b. β-Diphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Diphenyldicyanat mit alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Verbindet sich mit Anilin zu Carbanilid. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in Carbanil und Ammoniak ein. $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2 = 2C_6H_5.NCO + NH_3$.

Dibromdiphenylbiuret $C_{14}H_{11}Br_2N_3O_2$ = $NH.C_6H_4Br.CO.NH.CO.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus Di-p-Bromphenyldicyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Fest. Beginnt bei 240° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether.

Triphenylbiuret $C_{20}H_{17}N_3O_2$. a. α-Triphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch längere Digestion von Diphenyldicyanat mit Anilin bei 100° (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 147°. Geht beim Sieden mit Anilin in Carbanilid über.

b. β-Triphenylbiuret. *Bildung.* Entsteht bei der Destillation von rohem Carbanilsäureäthylester (SCHIFF, *B.* 3, 651). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Anilinderivate der geschwefelten Kohlensäure.

8. **Phenylthioharnstoff** (Phenylsulfocarbamid) $C_7H_8N_2S$ = $NH_2.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1858, 349); beim Kochen von Rhodanammonium mit Anilin (SCHIFF, *A.* 148, 338); beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Cyananilid $CN.NH(C_6H_5)$ WEITH, *B.* 9, 819). — *Darstellung.* Ein Gemenge von Rhodanammonium und salzsaurem Anilin wird auf 100° erhitzt, dann zur Trockne verdampft und durch kaltes Wasser der Salmiak ausgezogen (CLERMONT, *B.* 9, 446; vrgl. LIEBERMANN, *A.* 207, 122). Hierbei tritt die Umwandlung des Rhodananilins im Momente des Freiwerdens ein. Fertig gebildetes Rhodananilin geht selbst bei 190° nicht in Phenylthioharnstoff über (CLERMONT, *B.* 10, 494). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (C.). 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,26 Thle. und bei 100° 5,93 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 5,59 Thle. und bei Siedehitze 67,97 Thle. (C.). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Schmeckt äufserst bitter. Zerfällt, für sich im Rohr auf 180° erhitzt, in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, NH_3, $(NH_4)HS$, Anilin. — Ammoniak bildet bei 130—140° Rhodanammonium und Anilin. Beim Erwärmen mit Silberlösung oder Eisenchlorid entsteht Carbanilid. Bleioxyd erzeugt Cyananilid. — $(C_7H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (HOFMANN).

p-Bromphenylthioharnstoff $C_7H_7BrN_2S$ = $NH_2.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und alkoholischem Ammoniak (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und in Aether gelöstem Aethylamin oder aus Anilin und Aethylsenföl (in Aether gelöst) (WEITH, *B.* 8, 1524). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99,5°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 200° in CO_2, H_2S, Aethylamin und Anilin. Beim Kochen mit Anilin werden Aethylamin und Thiocarbanilid gebildet.

Aethylphenylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch Zusammengiefsen concentrirter, alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 296). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Aethylhydrazin und Phenylsenföl gespalten.

Phenyloktylthioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Oktylsenföl (aus sekundärem Oktylalkohol bereitet) (JAHN, *B.* 8, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 52—53°.

Allylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Senföl (ZININ, *A.* 84, 348) oder aus Allylamin und Phenylsenföl (WEITH, *B.* 8, 1529). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 98° (W.). Eine bei 16° gesättigte alkoholische Lösung hält 41,5% an Thioharnstoff (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Mit Bleioxyd entsteht Allylcyanilid.

Cyanür $C_{10}H_{12}N_2S.(CN)_2$. *Bildung.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Allylphenylthioharnstoff und fällt dann mit Wasser (MALY, *Z.* 1869, 261). — Feine Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Allylphenyloxalylthioharnstoff.

Acetylphenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Rhodanacetyl mit Anilin (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318). Beim Erhitzen des Körpers $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2$ (aus Phenylsenföl und Aldehyd-

ammoniak) mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 9, 570). — Dünne Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (M.); 173° (S.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kali und Schwefelsäure rasch zersetzt. Verbindet sich mit 1 Mol. Haloïdsäure.

$C_9H_{10}N_2SO.HBr$ entsteht beim Lösen von Acetylphenylthioharnstoff in Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°). — Große Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Das salzsaure Salz ist viel unbeständiger.

Oxalylallylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = CS\langle {N(C_3H_5) \atop N(C_6H_5)} \rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Allylphenylthioharnstoffcyanür mit verd. Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 261). $(NH.C_6H_5).CS(NH.C_3H_5).(CN)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = C_{12}H_{10}N_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. — Citronengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Löslich in Alkalien. Zerfällt mit Baryt in Oxalsäure und Allylphenylthioharnstoff. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Silberlösung ensteht Oxalylallylphenylharnstoff.

9. **Thiocarbanilid** (Sulfocarbanilid, s-Diphenylthioharnstoff) $C_{13}H_{12}N_2S = CS(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Anilin mit CS_2 und Alkohol; beim Destilliren von Rhodananilin, neben Rhodanammonium (u. s. w.) (HOFMANN, *A.* 70, 142). $2C_6H_5.NH_2.CNSH = CS(NHC_6H_5)_2 + NH_4.CNS$. Beim Destilliren eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 39). $2C_6H_5.NH_2 + CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3$. — Bei der Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali, wobei zunächst Isocyanphenyl ensteht (WEITH, *B.* 6, 210). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 + S = CS(NH.C_6H_5)_2$. Eine kleine Menge Thiocarbanilid entsteht beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Alkohol und wenig Salzsäure auf 150—160° (LIEBERMANN, *B.* 207, 139). $2NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS(OC_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang Anilin mit Alkohol, (1 Mol.) Aetzkali und überschüssigem CS_2, gießt das Gemenge in salzsäurehaltiges Wasser und kocht den Alkohol weg (WEITH, *B.* 6, 967). — Man kocht die Verbindung $C_2S_3(NH_4.N.C_6H_5)_2$ (s. S. 916) mit Wasser (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 143).

Blättchen. Schmelzp.: 144° (W.). Spec. Gew. = 1,3205 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar (RATHKE, *B.* 12, 772). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in H_2S, CS_2 und Triphenylguanidin. Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung in Phenylsenföl und Anilin ein (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Kocht man längere Zeit, so werden daneben CS_2, Triphenylguanidin und Carbanilid (RATHKE) gebildet. Beim Ueberleiten von H_2S bei 160—170° über Thiocarbanilid tritt quantitative Zerlegung in Anilin und CS_2 ein (WEITH, *B.* 7, 1304). $CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S = CS_2 + 2C_6H_5.NH_2$. — Lässt man HgO auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid einwirken, so entsteht Carbanilid (HOFMANN), wendet man aber dabei eine Benzollösung von Thiocarbanilid an, so resultirt Diphenylcarbimid (WEITH). — Jod, in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid eingetragen, erzeugt Phenylsenföl und Triphenylguanidin.

Dichlordiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Cl_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. 1. o-Dichlordiphenylthioharnstoff. Schmelzp.: 145—146° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Dichlordiphenylthioharnstoff Schmelzp.: 121—122° (P. MEYER).

3. p-Dichlordiphenylthioharnstoff. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chloranilin mit CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* 5, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. 1000 Thle. CS_2 von 13,7° lösen 0,264 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 91,4%) lösen bei 13,7° 6,29 Thle. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 47). Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung des Körpers in absolutem Alkohol entstehen p-Dichlorphenylharnstoff, Tri-p-Chlortriphenylguanidin, p-Chlorphenylsenföl und das Thiourethan $NH.(C_6H_4Cl).CS.OC_2H_5$.

p-Bromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}BrN_2S = NH.C_6H_4Br.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und Anilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Aether.

p-Dibromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Br_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, CS_2 und Alkohol (OTTO, *B.* 2, 409), unter Zusatz von etwas Natronlauge (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Lange Säulen. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

p-Dijodidphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}J_2N_2S = CS(NH.C_6H_4J)_2$. *Bildung.* Aus p-Jodanilin, CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* 5, 157). — Schmelzp.: 173°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrodiphenyldithioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Phenylsenföl bei 100° BRÜCKNER, *B.* 7, 1235). — Kleine Nadeln oder gelbe Krusten. Schmelzp.: 145°.

m-Dinitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_4SO_4 = CS.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus m-Nitranilin, Alkohol, CS_2 und (1 Mol.) Kali (BRÜCKNER). — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (BRÜCKNER, *B.* 6, 1103).

10. **Thiocarbanil** (Phenylsenföl) $C_7H_5NS = C_6H_5.NCS$. *Bildung.* Aus Thiocarbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 349); beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit conc. Salzsäure (WEITH, MERZ, *Z.* 1869, 589); aus Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ und Anilin (RATHKE, *B.* 3, 861); beim Erhitzen von Isocyanphenyl mit Schwefel (WEITH, *B.* 6, 211). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocarbanilid mit Jod, neben Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 453) und Anilin (RUDNEW, *Ж.* 10, 184). $3CS.(NHC_6H_5)_2 + 2J = 2C_6H_5.NCS + CH_2(C_6H_5)_3N_3.HJ + C_6H_5.NH_2.HJ + S$. Um die Bildung von Nebenprodukten (Carbanilid u. s. w.) zu vermeiden, wendet man am besten eine Benzollösung von Thiocarbanilid an (RUDNEW).

Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,135 bei 15,5° (HOFMANN). Verbindet sich direkt mit Ammoniak und Basen zu substituirten Thioharnstoffen. Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid und dann Carbanilid. Beim Erhitzen mit Alkoholen entstehen Thiocarbanilsäureester (HOFMANN, *B.* 3, 772). Kupferpulver entzieht dem Phenylsenföle bei 200° Schwefel und erzeugt Benzonitril $C_6H_5.CN$ (WEITH, *B.* 6, 212). Salzsäuregas in eine Lösung von Phenylsenföl in absol. Alkohol (oder in Isobutylalkohol) geleitet, spaltet Anilin ab (PINNER, *B.* 14, 1083). $C_6H_5.N.CS + H_2O = C_6H_5.NH_2 + CSO$. Schwefelwasserstoff wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von CS_2 und Thiocarbanilid. $2C_6H_5N.CS + H_2S = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2$ (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1266). — Beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° entstehen CO_2, H_2S und Diacetanilid $C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$ (HOFMANN). Nach CLAUS u. VÖLTZKOW (*B.* 14, 445) sollen hierbei Acetanilid und COS entstehen. — Verbindet sich mit SO_3 zu $C_6H_4\langle{}^{NH.CS}_{SO_2.O}$ (MAGATTI, *B.* 11, 2267). — Beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 100° entstehen Isocyanphenylchlorid, das Thioanhydroderivat $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CCl$ und daneben PCl_3 und $PSCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 1127). Chlor in eine Chloroformlösung von Phenylsenföl geleitet, erzeugt Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (s. Isocyanphenyl), neben wenig p-Chlorisocyanphenylchlorid $C_6H_4Cl.NCCl_2$. Mit Brom entsteht unter gleichen Verhältnissen das

Bromid $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NC\diagdown -SBr \\ \rangle S \\ C_6H_5.NC\diagup -SBr \end{matrix}$ (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1262). $3C_6H_5NCS + 2Br = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5.NC$.

Tief orrangerrothe krystallinische Masse. In $CHCl_3$ sehr schwer löslich. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure rasch zersetzt. — Beim Kochen des Bromids mit Wasser ensteht eine **Base** $C_6H_5.NO$. $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + 5H_2O = C_6H_5NO + C_6H_5.NH_2 + 2HBr + 3H_2S + 2CO_2$. Die Base krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen Nadeln. Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Kocht man das Bromid mit Alkohol oder mit Essigsäure, so werden gelbe Krystallnadeln $C_{14}H_{10}N_2S_3$ erhalten, neben der Base C_6H_5NO. Dieselben schmelzen bei 152°, sind in Wasser unlöslich, lösen sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Chlorphenylsenföl $C_7H_4ClNS = C_6H_4Cl.NCS$. 1. o-Chlorphenylsenföl. Krystalle. Schmelzp.: 44—45°; Siedep.: 249—250° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Chlorphenylsenföl. Flüssig. Siedep.: 249—250° (P. MEYER).

3. p-Chlorphenylsenföl. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4Cl)_2$ mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 156). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45—47° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). Schmelzp.: 44,5°; Siedep.: 249—250° (MEYER, *B.* 13, 13). Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in p-Chloranilin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 12, 1128).

p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dibromdiphenylthioharnstoff und conc. Salzsäure bei 150—160° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 716). — Krystalle. Schmelzp.: 60—61°.

p-Jodphenylsenföl $C_6H_4J.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dijoddiphenylthioharnstoff (in alkoholischer Lösung) und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 65°.

11. **Rhodanphenyl** $C_6H_5.S.CN$. *Bildung.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und schwefelsaurem Diazobenzol. $C_6H_5.NN.SO_4H + HSCN = C_6H_5.S.CN + N_2 + H_2S$; beim Einleiten von Chlorcyan in mit Alkohol angerührtes Thiophenolblei (BILLETER, *B.* 7, 1753).

$(C_6H_5S)_2Pb + 2CN.Cl = 2C_6H_5.S.CN + PbCl_2$. — Flüssig. Siedep.: 231° (cor.). Spec. Gew. = 1,155 bei 17,5°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 180—200° in CO_2, NH_3 und Thiophenol $C_6H_5.SH$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstehen sofort Rhodankalium und Thiophenol.

12. **Thiocarbanilsäureäthylester** (Phenylthiourethan, Xanthogenanilid) $C_9H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = NC_6H_5:C(SH).OC_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Alkohol bei 110—115° (HOFMANN, *B* 2, 120; *B.* 3, 772) oder aus Phenylsenföl und alkoholischem Kali (R. SCHIFF, *B.* 9, 1316). Aus Aethyldioxysulfocarbonat $(C_2H_5.CS_2O)_2$ und Anilin (HOFMANN). $(C_2H_5.CS_2O)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = C_2H_5O.CS.NH(C_6H_5) + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O + H_2S + S$.

Trikline Säulen. Schmelzp.: 71—72° (LIEBERMANN, *A.* 207, 145). Verhält sich wie eine schwache Säure. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 gefällt. Unlöslich in Soda. Zerfällt bei der Destillation theilweise in Alkohol und Phenylsenföl. Diese Spaltung erfolgt vollständiger beim Behandeln mit P_2O_5, wobei aber stets auch Phenylcyanat $C_6H_5.N.CO$ gebildet wird. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° tritt Spaltung in Alkohol, Anilin, CO_2 und H_2S ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° werden Anilin, H_2S u. s. w. gebildet (LIEBERMANN).

$(C_2H_5.C_7H_5NSO)_2Hg$. Entsteht beim Auflösen von HgO in einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan (STEPHANOWITZ, *B.* 7, 692). — Tafeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Salzes mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes $Hg(C_9H_{10}SO)_2 + AgNO_3$ aus. — $C_9H_{11}NSO.HgCl_2$. Nadeln (LIEBERMANN). — $(C_9H_{10}NSO)_2Pb + 2H_2O$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters durch Bleiessig in kleinen Nädelchen gefällt (LIEBERMANN). — $C_9H_{10}NSO.Ag = C_6H_5.N.C(OC_2H_5)SAg$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan mit einer ammoniakalischen, alkoholhaltigen Silberlösung als flockiger Niederschlag erhalten, der bald krystallinisch wird (L.).

Aether des Phenylthiourethans. Aus den Salzen des Phenylthiourethans können durch Behandeln mit Alkyljodiden Aether dargestellt werden. Diese Aether entstehen aber nicht bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf freies Phenylthiourethan (LIEBERMANN). — Die Aether sieden nicht ganz unzersetzt. Sie lösen sich in conc. Salzsäure und werden daraus durch Wasser gefällt. Erhitzt man sie mit der Säure, so entweichen Alkylchloride und Phenylthiourethan wird zurückgebildet. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + HCl = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5 + C_2H_5Cl$. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° werden die Aether in Anilin und Thiokohlensäureester gespalten. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + H_2O = NH_2(C_6H_5) + C_2H_5O.CO.SC_2H_5$. — Heifse Kalilauge zerlegt die Aether in Mercaptane, CO_2 und Carbanilid. $2N(C_6H_5).C(SC_2H_5).OC_2H_5 + 3H_2O = 2C_2H_6S + 2C_2H_6O + CO_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$. — Beim Erhitzen mit Alkohol und Anilin auf 160° entstehen Mercaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(SCH_3).OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2 + H_2O = CH_3(SH) + CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O$. Auch mit alkoholischem Ammoniak entstehen bei 160° Mercaptane.

Methyläther $C_{10}H_{13}NSO = C_6H_5.N.C\langle^{OC_2H_5}_{SCH_3}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100° oder einfacher durch Kochen von Phenylthiourethan mit verd. Kalilauge und CH_3J (LIEBERMANN). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 260—265°. Liefert ein Platindoppelsalz.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_6H_5.N.C\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$. *Darstellung.* Man kocht 4 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenylthiouretan, 10 g KHO, 60 g H_2O und 30 g $C_2H_5.J$ (LIEBERMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29,5—30,5°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 278—280° (corr.). Ungemein leicht löslich in Alkohol.

Phenylurethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 = C_6H_5.N:C(OC_2H_5).S.S.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Uebergiefsen des Silbersalzes mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 207, 159). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Das freie Phenylthiourethan wird von warmer alkoholischer Jodlösung nur schwer angegriffen; dabei wird Schwefel gefällt aber kein Phenylurethansulfid gebildet.

p-Chlorphenylthiourethan $C_9H_{10}ClNSO = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff oder aus p-Chlorphenylsenföl und Alkohol bei 140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 52). — Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Siedet nicht ohne Zersetzung. Giebt mit P_2O_5 p-Chlorphenylsenföl.

p-Bromphenylthiourethan $C_9H_{10}BrNSO = C_2H_5.O.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und absolutem Alkohol bei 120° (DENNSTEDT,

B. 13, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thiocarbanilsäure-Isobutylester $C_{11}H_{15}NSO = C_4H_9.C_7H_6NSO$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9.CS_2O)_2$ mit Anilin, in der Kälte (MYLIUS, *B.* 5, 977). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

13. **Dithiocarbanilsäure** $C_7H_7NS_2 = NH(C_6H_5).CS.SH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $K.C_7H_6NS_2.C_7H_7NS_2 + 14H_2O$ entsteht beim Kochen gleicher Moleküle Kaliumxanthogenat und Anilin mit Alkohol (RATHKE, *B.* 11, 958). $C_2H_5O.CS.SK + C_6H_5.NH_2 = C_2H_5.OH + NH(C_6H_5).CS.SK$. Daneben bildet sich Thiocarbanilid, das beim Concentriren der Flüssigkeit zunächst auskrystallisirt. — Das Kaliumsalz bildet goldgelbe, monokline Krystalle. Es schmilzt bei 60—70° und erzeugt bei weiterem Erhitzen Thiocarbanilid. Kupfervitriol bewirkt in seiner wässrigen Lösung einen schwarzen Niederschlag, der bei vorsichtigem Erwärmen gelb wird. Beim Kochen tritt Spaltung in CuS und Phenylsenföl ein. — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser treten Phenylsenföl und Thiocarbanilid auf. Die freie Säure existirt nicht: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure werden CS_2 und Anilin gebildet.

Aethylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Mercaptan (HOFMANN, *B.* 2, 120). — Krystalle. Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

p-Bromdithiocarbanilsäureester $C_9H_{10}BrNS_2 = NH(C_6H_4Br).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl und Mercaptan bei 140° (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

14. **Phenylammoniumthiuramsulfür** $C_{14}H_{18}N_4S_3 = \begin{matrix} NH(N.C_6H_5.H_2).CS \\ NH(N.C_6H_5.H_2).CS \end{matrix}\!\!>\!S$. *Bildung.* Scheidet sich beim Mischen von Anilin mit CS_2 und NH_3 aus (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 142). $2C_6H_5.NH_2 + 2CS_2 + 2NH_3 = C_{14}H_{18}N_4S_3 + H_2S$. — Krystalle. Ziemlich zersetzlich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Thiocarbanilid, CS_2 und NH_3. $C_{14}H_{18}N_4S_3 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2 + 2NH_3$.

15. **Thiophenylbiuret** $C_8H_9N_3S_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CS.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin mit Persulfocyansäure (GLUTZ, *A.* 154, 44). $C_2H_2N_2S_3 + C_6H_5.NH_2 = C_8H_9N_3S_2 + S$. — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit Säuren. — $C_8H_9N_3S_2.HCl$. *Darstellung.* Man löst Thiophenylbiuret in verdünnter Eisenchloridlösung unter Erwärmen. — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_9N_3S_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser. — Auch das oxalsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz lösen sich schwer in Wasser.

16. **Phenylthiohydantoïn** $C_9H_8N_2SO = \begin{matrix} NH:C.S.CH_2 \\ NC_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Aequivalente Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff mit Alkohol; oder man kocht Chloressigester mit Thiocarbanilid und Alkohol und fügt dann Alkali hinzu (P. MEYER, *B.* 10, 1965). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Giebt mit Natron ein krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Säure wieder Phenylthiohydantoïn gefällt wird (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

Phenylthiohydantoïnsäure (Phenylcarbodiimidothioglykolsäure) $C_9H_{10}N_2SO_2 = \begin{matrix} NH_2 \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Anilin (gelöst in 2 Thln. absolutem Alkohol), Chloressigsäure und Rhodanammonium werden auf dem Wasserbade erwärmt (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 17). $C_6H_5.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H + NH_4.CNS = C_9H_{10}N_2SO_2 + NH_4Cl$. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Wasser, krystallisirt sie wiederholt aus absolutem Alkohol um und wäscht sie schliefslich mit kochendem Aether aus. — Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 14, 732). Wird eine ätherische Lösung dieser Säure mit Anilin versetzt, so scheidet sich sofort Phenylthiohydantoïnsäure aus.

Nadeln (aus Essigsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem. Schwer löslich in Aether. Schmelzp.: 148—152°. Essigsäureanhydrid und Chlor sind ohne Wirkung. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure in Phenylharnstoff und Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. Reibt man Phenylhydantoïnsäure mit kalter Natronlauge zusammen, so entweicht NH_3 und aus der Lösung wird durch Säure ein Körper $C_{18}H_{17}N_3S_2O_4$ ($=2C_9H_{10}N_2SO_2-NH_3$) gefällt, der aus kochendem Wasser krystallisirt und bei 112—115° schmilzt (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO = \frac{N.C_6H_5 : C.S.CH_2.CO}{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(N.HC_6H_5)_2$ mit Monochloressigsäure, in alkoholischer Lösung. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt Thiocarbacetanil gelöst (LANGE, *B.* 12, 595). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heiſsem Alkohol. Löst sich in Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser ausgefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ (LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 123); beim Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin und Phenylsenfölglykolid und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Thioglykolsäure (L., L.). — $(C_{15}H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen, welche durch Wasser völlig in Platinchlorid und Diphenylthiohydantoïn zersetzt werden.

Diphenylthiohydantoïnsäure $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ N.C_6H_5.H \end{matrix}\!\!>CS.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in geringer Menge, neben Diphenylthiohydantoïn, bei der Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid (LANGE). — Hellgelbe Oktaëder.

17. **Phenylsenfölglykolid** $C_9H_7NSO_2 = CO\!<\!\begin{matrix} S.CH_2 \\ NC_6H_5 \end{matrix}\!>\!CO$ [isomer mit dem Acetylderivat des Methenylamidothiophenol $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!C(C_2H_3O_2)$]. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas Alkohol auf 160—170°. Beim Erhitzen von Phenylthiouretan mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150—160°. $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CH_2Cl.CO_2H = C_9H_7NSO_2 + HCl + C_2H_6O$ (LIEBERMANN, VOELTZKOW, *A.* 207, 127). — Beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn mit verd. Salzsäure. $C_{15}H_{12}N_2SO + H_2O = C_9H_7NSO_2 + C_6H_5.NH_2$; entsteht auch bei der Darstellung von Diphenylthiohydantoïn aus Thiocarbanilid und Monochloressigsäure (LANGE, *B.* 12, 597). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Fast unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser nahezu quantitativ in Anilin, CO_2 und Thioglykolsäure. $C_9H_7NSO_2 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + C_2H_4SO_2$ (L., V.).

Cyanderivate des Anilins.

1. **Cyananilin** $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_5.NH_2)_2.(CN)_2 = \begin{matrix} NH : C.NH(C_6H_5) \\ NH : C.NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *Darstellung.* Man leitet Cyangas in eine Lösung von Anilin in 5—6 Thln. Weingeist (HOFMANN, *A.* 66, 129). Die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 210—220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Zweisäurige Base, deren Salze aber nicht sehr beständig sind. — Cyananilin zerfällt beim Kochen mit Säuren in Anilin, NH_3, Oxamid, Oxanilid und Phenyloxamid. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung (HOFMANN, *A.* 73, 180).

$C_{14}H_{14}N_4.2HCl$. Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.2AuCl_3$. Löslich in Aether. — $C_{14}H_{14}N_4.2HBr$. — $C_{14}H_{14}N_4.2HNO_3$.

2. **Cyananilid** (Phenylcyanamid) $C_7H_6N_2 + 3H_2O = C_6H_5.NH.CN + 3H_2O$. *Bildung.* Trocknes Chlorcyan wird in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether geleitet und die vom Salmiak abfiltrirte Lösung verdunstet (CLOËZ, CAHOURS, *A.* 90, 91). Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylthioharnstoff mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 3, 266). $NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CN.NH.C_6H_5 + H_2S$. — *Darstellung.* Man behandelt Phenylthioharnstoff mit wässriger Kalilauge und Bleiglätte (RATHKE, *B.* 12, 773). — Cyananilid hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als ein zäher Syrup. Bei längerem Stehen mit Alkohol wird es krystallinisch und schieſst dann (aus Aether) in langen, wasserhaltigen Nadeln an (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Essigsäure in wasserhaltigen Blättchen gefällt (RATHKE). Schmelzp.: 36—37°. Schwer löslich in Wasser, äuſserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab. Ebenso bewirkt H_2S, in eine Benzollösung von Cyananilid eingeleitet, die Bildung von Phenylthioharnstoff (WEITH, *B.* 9, 820). — Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach längerer Zeit, in das polymere Triphenylmelamin. — $2C_7H_6N_2.Ag_2O$. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (FEUERLEIN).

Phenylcyanamid und Acetamid. Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Acetamid mit 2 Thln. Phenylcyanamid entsteht eine Base $C_{18}H_{14}N_5$, neben 2 anderen Basen

(BERGER, *B.* 14, 1257). Behandelt man das Rohprodukt mit kochendem Alkohol, so bleibt eine Base ungelöst zurück, die sich nur in conc. Salzsäure löst und dabei ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz liefert. Aus der alkoholischen Lösung des Rohproduktes wird durch HCl das Salz $C_{18}H_{17}N_5.HCl$ gefällt und gelöst bleibt das Salz einer dritten Base. — Das Salz $C_{18}H_{17}N_5.HCl$ bildet Nadeln, die bei 256—264° schmelzen. Die freie Base $C_{18}H_{17}N_5$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 232—234°.

Triphenylmelamin $C_{21}H_{18}N_6 = (C_6H_5.NH.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 3, 267). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird Phenylisocyanurat (Schmelzp.: 264°) gebildet. — $(C_6H_5.NH.CN)_3.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Pseudotriphenylmelamin $(C_6H_5.NH.CN)_x$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Tribenzoylmelamin, neben Dibenzoyldicyandiamid u. s. w. (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 286). — Gelbes Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in heifsem Phenol. Schmilzt nicht bei 360°.

Carboäthylphenylimid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5N:C:N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer Benzollösung von Aethylphenylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit PbO (WEITH, *B.* 8, 1530). — Glasige Masse, die nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung fällt ein krystallinischer Niederschlag $(C_6H_5N.C.NC_2H_5).HCl$ aus. Beim Einleiten von H_2S entsteht Aethylphenylthioharnstoff. Verbindet sich mit Anilin zu Aethyldiphenylguanidin.

Aethylcyananilid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.N(C_2H_5).CN$. CLOËZ und CAHOURS (*A.* 90, 94) leiteten Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylanilin und erhielten Aethylcyananilid als unzersetzt bei 271° siedende Flüssigkeit von schwach basischem Charakter. Giebt ein Platindoppelsalz.

Carboallylphenylamid (Allylcyananilid?) $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:C:N.C_3H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit $Pb(OH)_2$ in alkoholischer Lösung (BIZIO, *J.* 1861, 497). — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — $C_{10}H_{10}N_2.HgCl_2$. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diphenylcyanamid $[N(C_6H_5)_2.CN]_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin, das über 250° erhitzt ist (WEITH, *B.* 7, 848). — Krystallisirt aus Anilin in stumpfen Rhomboëdern. Schmelzp.: 292°. Unlöslich in Wasser, nur spurenweise löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Destillirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Diphenylamin. Anilin wirkt selbst bei 330° nicht ein.

3. **Carbodiphenylimid** $C_{13}H_{10}N_2 = N(C_6H_5):C:N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine heifse Benzollösung von Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 10). Bei der Destillation von α-Triphenylguanidin, neben Anilin (WEITH, *B.* 7, 1306). $C_{19}H_{17}N_3 = C(N.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2$. — Syrup, erstarrt allmählich glasig. Siedep.: 330—331° (cor.). Geht beim Kochen mit Alkohol, rascher mit alkoholischer Salzsäure, in Carbanilid über. H_2S, in die Benzollösung geleitet, erzeugt Thiocarbanilid. Leitet man aber H_2S bei 170° über Carbodiphenylimid, so entstehen, neben Thiocarbanilid, α-Triphenylguanidin, Anilin und CS_2. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 140—150°, im Rohr, wird Phenylsenföl gebildet. Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu α-Triphenylguanidin. — Thiocarbanilid wirkt bei 150° ein unter Bildung von Phenylsenföl und α-Triphenylguanidin (WEITH, *B.* 9, 810). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_6H_5)_2 = C_6H_5.N.CS + CH_2(C_6H_5)_3N_3$. Dieselbe Umwandlung erfolgt viel rascher und schon bei 100°, wenn eine Benzollösung von Carbodiphenylimid mit Thiocarbanilid und alkoholischer Salzsäure versetzt wird. Ebenso entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Carbodiphenylimid mit Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ auf 140° Carbanil und α-Triphenylguanidin. Wird von conc. Salzsäure bei 250° in CO_2 und Anilin gespalten (WEITH, *B.* 7, 851). — Carbodiphenylimid wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure — und auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol — in eine porzellanartige, später krystallinische Masse einer polymeren Verbindung um. Dieselbe schmilzt bei 168—170°, löst sich nur sehr wenig in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{10}N_2.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid. — Krystallinischer Niederschlag (vrgl. *B.* 9, 816).

Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3 = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssiger Blausäure in eine frisch bereitete Benzollösung von Carbodiphenylimid und 2—3tägiges Stehenlassen der Lösung in der Kälte; entsteht auch bei langem Kochen von Diphenylthioharnstoff mit Alkohol und $Hg(CN)_2$ (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2155). — Monokline Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol u. s. w.).

Schmelzp.: 137°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und H_2SO_4. Giefst man von der Lösung in Vitriolöl einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaugefärbte Lösung, deren Färbung allmählich verschwindet. Mit $AgNO_3$ entsteht kein Cyansilber. Zerfällt beim Kochen mit HCl in NH_3, Anilin und Oxalsäure.

Chlorcyananilid $C_{15}H_{12}ClN_5$. *Bildung.* Aus festem Chlorcyan und Anilin (LAURENT, *A.* 60, 273). $2C_6H_5.NH_2 + C_3N_3Cl_3 = C_{15}H_{12}N_5Cl + 2HCl$. — Blätter (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure und den Körper $C_{15}H_{11}N_4$. Beim Behandeln mit Kali wird ein Körper $C_{15}H_{13}N_5O$ gebildet.

Phenylamidine. Die phenylirten Amidine entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureaniliden mit PCl_3, indem der Chlorphosphor hierbei wasserentziehend wirkt (HOFMANN, *Z.* 1866, 161). $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH.C_6H_5 - H_2O = CH_3.C\langle^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ (Aethenyldiphenylamidin). LIPPMANN (*B.* 7, 541) erhielt das Aethenyldiphenylamidin auch beim Behandeln von Acetanilid mit PCl_5. Die Reaktion wird durch folgende Gleichungen erläutert (WALLACH, HOFFMANN, *B.* 8, 1567). I. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$; — II. $CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. — Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetonitril auf 170° entsteht Aethenylphenylamidin $CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. Die Alkylisothioacetanilide zerfallen beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin u. s. w. in Mercaptane und Amidine. $CH_3.C(S.C_2H_5).NC_6H_5 + NH_2.C_6H_5.HCl = C_2H_5.SH + CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1063).

Die phenylirten Amidine verhalten sich wie einsäurige Basen. Sie lösen sich kaum in Wasser, nehmen aber leicht Wasser auf, z. B. beim Kochen mit schwachem Alkohol, und zerfallen dann in Anilin und Säureanilide. $CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.NH.C_6H_5$. — Beim Erhitzen mit CS_2 auf 100° zerfallen sie in rhodanwasserstoffsaure Amidine und Thioanilide. $2CH_3.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = CH_3.CN_2H_3(C_6H_5).CNSH + CH_3.CS.NH(C_6H_5)$.

1. **Methenyldiphenylamidin** $C_{13}H_{12}N_2 = CH.(NC_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Chloroform und Anilin bei 180—190° (HOFMANN, *J.* 1858, 354). $CHCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2.HCl + 2HCl$. Aus Orthoameisenäther und Anilin (WICHELHAUS, *B.* 2, 116). $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$. Beim Kochen von Isocyanphenyl mit Anilin (WEITH, *B.* 9, 454). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2$. Beim Kochen von Ameisensaure mit Anilin (WEITH). — Lange Nadeln (aus Alkohol, Benzol). Schmelzp.: 135—136° (WEITH). Destillirt zum grössten Theile unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt beim Erhitzen im H_2S-Strome auf 140—150° in Anilin und Thioformanilid $HCS.NH.C_6H_5$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35).

$C_{13}H_{12}N_2.HCl$. — $(C_{13}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag.

2. **Aethenylphenylamidin** $C_8H_{10}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anilin und Acetonitril bei 170° (BERNTHSEN, *A.* 184, 358). — Oel. Reagirt alkalisch. Nicht unzersetzt flüchtig. — Saures Oxalat $C_8H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und leicht zersetzbar. — Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt monoklin (RATH, *J.* 1877, 477).

3. **Aethenyldiphenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Anilin und PCl_3 (HOFMANN); aus (2 Mol.) Acetanilid und (1 Mol.) PCl_5 (LIPPMANN). $6C_6H_5.NH_2 + 3C_2H_4O_2 + 2PCl_3 = 3C_{14}H_{14}N_2.HCl + 3HCl + 2H_3PO_3$. Aus Acetonitril und salzsaurem Anilin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 362). — *Darstellung.* Man versetzt eine abgekühlte Mischung von 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Anilin allmählich mit 2 Thln. PCl_3 und erhitzt dann einige Stunden lang auf 160°. Die gebildete Harzmasse wird in siedendem Wasser gelöst, das erkaltete Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HOFMANN, *J.* 1865, 414).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Wird von schmelzendem Kali angegriffen. Reagirt neutral. Zerfällt mit conc. Schwefelsäure in Essigsäure und Anilin-p-Sulfonsäure. — Natriumamalgam und HCl oder Sn und HCl bewirken nur Spaltung in Essigsäure und Anilin. Brom wirkt substituirend (BIEDERMANN).

$C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2.HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch (charakteristisch).

Dibromäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}Br_2N_2 = CH_3.C.(N.C_6H_4Br).NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Essigsäure und PCl_3 (DENNSTEDT, *B.* 13, 233).

$C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl$. Krystalle. — $(C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Dinitroäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}N_4O_4 = CH_3.C(N.C_6H_4.NO_2).NH(C_6H_4.NO_2)$.

Bildung. Beim Lösen von Aethenyldiphenylamidin in rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das Nitrat $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2.HNO_3$ nieder, ein Pulver, das sich bei 182° zersetzt ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Wasser, oder rascher mit Säuren, scheidet das Pulver schliesslich p-Nitranilin ab.

Dimethyläthenyldiphenylamidin. *Bildung.* Das Chlorid $C_2H_3N_2(C_6H_5)_2(CH_3)_2Cl$ entsteht aus Methylanilin, Essigsäure und Chlorphosphor (HOFMANN, *J.* 1865, 416). Silberoxyd scheidet aus dem Chlorid eine alkalisch reagirende Base ab.

Aethenyläthyldiphenylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_2H_5.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethenyldiphenylamidin und Jodäthyl (HOFMANN). Natronlauge scheidet aus dem Jodid die freie Base als ein in Wasser unlösliches, nicht alkalisch reagirendes Oel ab. Jodmethyl wirkt auf diese Base bei 100° ein und erzeugt

Methyläthenyläthyldiphenylamidinjodid $C_{17}H_{21}N_2J = C_2H_3.N_2(C_6H_5)_2.C_2H_5.CH_3J$ (HOFMANN). Silberoxyd zerlegt das Jodid unter Abscheidung der freien Diammoniumbase.

4. **Aethenylisodiphenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH).N(C_6H_5)_2$. Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 140—150° (BERNTHSEN, *A.* 192, 25). Man zieht die Masse mit kaltem Wasser und etwas Salzsäure aus, schüttelt den Auszug mit Chloroform aus und fällt die wässrige Lösung mit Natron. Man nimmt den Niederschlag in $CHCl_3$ auf, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 62—63°. Starke Base. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — Das Rhodanid bildet dünne Tafeln und ist in Wasser weniger leicht löslich als die anderen Salze.

Eine mit Aethenyldiphenyl- und Aethenylisodiphenylamin isomere Base wird aus Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ erhalten (s. Thiobenzamid).

5. **Aethenyltriphenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415).

6. **Pentenyldiphenylamidin** $C_{17}H_{20}N_2 = C_4H_9.C.(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus 3 Mol. Isovaleriansäure, 6 Mol. Anilin und 2 Mol. PCl_3 bei 150° (HOFMANN, *J.* 1865, 416). — Krystallinisch; Schmelzp.: 111°. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

Phenyltriamine.

1. **Phenylguanidin** $C_7H_9N_3 = NH_2.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Entschwefeln von Phenylthioharnstoff, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Zerfällt beim Stehen in NH_3 und Phenylcyanamid.

2. **Aethylallylphenylguanidin** $C_{12}H_{17}N_3 = CN_3(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_5)H_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylallylthioharnstoff $NHC_3H_5.CS.NH.C_2H_5$ mit $N.C_6H_5.H.HgCl$ scheidet sich HgS aus. Man verdampft die filtrirte Lösung, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus, fällt die wässrige Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in HCl. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisiren Tafeln der Verbindung $C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + H_2O$ (FORSTER, *A.* 175, 41). $NH.C_3H_5.CS.NH.C_2H_5 + 2Hg.NH.C_6H_5.Cl = C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + HgS + C_6H_5.NH_2$.

3. **Diphenylguanidin** (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = C(NH)(N.HC_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 129). $2C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_{13}H_{13}N_3.HCl$, d. h. $C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_6H_5.NH.CN + HCl$ und $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH.CN = C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Entsteht daher auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Cyananilid (CAHOURS, CLOËZ, *A.* 90, 93). Beim Behandeln einer Lösung von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 2, 460; WEITH, SCHRÖDER, *B.* 7, 937). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3 = C_{13}H_{13}N_3 + H_2S$. Bei der Einwirkung von $Hg.NH_2Cl$ auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid oder von $Hg.NH(C_6H_5).Cl$ auf Phenylthioharnstoff (FORSTER, *A.* 175, 35). $CS.(NH.C_6H_5)_2 + Hg.NH_2Cl = H_2S + CH_3N_3(C_6H_5)_2.HCl$. Aus Knallquecksilber und alkoholischem Anilin, neben Phenylharnstoff (STEINER, *B.* 7, 1244). — *Darstellung.* Man übergiesst Thiocarbanilid mit überschüssiger conc. Kalilauge, fügt ein gleiches Vol. conc. wässrigen Ammoniaks hinzu und dann ($1^1/_2$ Mol.) mit Wasser angerührte Bleiglätte. Man digerirt im Wasserbade, giesst die Flüssigkeit ab und zieht das Diphenylguanidin mit verd. HCl aus (RATHKE, *B.* 12, 772).

Monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 21° 9,25 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Anilin. — Setzt sich in alkoholischer Lösung mit CS_2 um in Thiocarbanilid und Rhodandiphenylguanidin. $2C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3.CNSH$. — Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid entstehen bei 100° Acetylphenyl-

harnstoff und Acetanilid, bei 150°: Acetyldiphenylharnstoff und Acetamid. — Verbindet sich direkt mit Phenylsenföl zu **Triphenylthiodicyandiamin** (S. 923). — **Salze**: HOFMANN, *A.* 67, 137. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Gummi. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$. Goldchlorid bewirkt in einer Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin eine Trübung, die sich bald in goldgelbe Blättchen umwandelt. (Charakteristisch.) Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt zunächst rubinrothe Tropfen, die zu dunkelgelben Prismen erstarren. — $C_{13}H_{13}N_3.HBr$. — $C_{13}H_{13}N_3.HJ$. — $C_{13}H_{13}N_3.HNO_3$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,6 Thle. (WEITH, SCHRÖDER). — $C_{13}H_{13}N_3.AgNO_3$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.H_2S$. Rhombische Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — **Dioxalat** $C_{13}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — **Rhodanid**. Lange Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (WEITH, SCHRÖDER).

Cyanid $C_{15}H_{13}N_5 = NH:C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CNH\\ \diagdown N(C_6H_5).CNH\end{matrix}$. *Bildung*. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Diphenylguanidin (HOFMANN, *A.* 67, 159). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Leicht löslich in Salzsäure, wird aber davon schon in der Kälte in Salmiak und **Melanoximid** $C_{15}H_{11}N_3O_2$ zerlegt. $C_{13}H_{13}N_3.C_2N_2 + 2H_2O + 2HCl = 2NH_4Cl + C_{15}H_{11}N_3O_2$ (HOFMANN, *A.* 74, 1).

Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = NH:C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5).CO\\ \diagdown N(C_6H_5).CO\end{matrix}$ ist eine undeutlich-krystallinische Substanz. Schwer löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Oxalsäure und Diphenylguanidin. Entwickelt bei der Destillation Phenylcyanat. Melanoximid und ebenso Diphenylguanidincyanid zerfallen beim Kochen mit **alkoholischer** Salzsäure in Salmiak und **Diphenylparabansäure** $CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$.

Dichlordiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = NH:C.(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung*. Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin mit Chlorwasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, und verdunstet das Filtrat, wobei salzsaures Dichlordiphenylguanidin auskrystallisirt (HOFMANN, *A.* 67, 147). — Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{13}H_{11}Cl_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Durch Behandeln von Dichlordiphenylthioharnstoff $(N.C_6H_4Cl.H)_2.CS$ mit Ammoniak und Bleioxyd erhielt LOSANITSCH (*Bl.* 32, 170) ein **Dichlordiphenylguanidin** $NH.C.(NH.C_6H_4Cl)_2$, das vielleicht mit obigem identisch ist. Dasselbe bildet bei 140—141° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Geht beim Lösen in Salpetersäure in Dichlordinitrodiphenylharnstoff $CO.[NH.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$ über.

Dibromdiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Br_2N_3$ (HOFMANN, *A.* 67, 148). *Darstellung*. Wie beim Dichlordiphenylguanidin. — Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen sublimirt Bromanilin.

$C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Dijoddiphenylguanidin $C_{13}H_{11}J_2N_3$. *Bildung*. Kann nicht aus Diphenylguanidin und Jod dargestellt werden, bildet sich aber beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von p-Jodanilin (HOFMANN). — Krystallinisch. — $(C_{13}H_{11}J_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrodiphenylguanidin. *Bildung*. $C_{13}H_{12}N_4O_2 = NH.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. Beim Behandeln von m-Nitrothiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$ mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 131—132°.

m-Dinitrodiphenylguanidin $C_{13}H_{11}N_5O_4 = NH.C[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung*. Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156). — Schuppen. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether.

$C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl$ — $[C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Vermuthlich ist das von BRÜCKNER, (*B.* 7, 1235), beim Behandeln von m-Dinitrothiocarbanilid $CS.(NH.C_6H_4NO_2)_2$ mit alkoholischem Ammoniak und PbO, erhaltene Dinitrodiphenylguanidin mit obigem identisch. BRÜCKNER giebt den Schmelzpunkt 190°.

4. **Aethyldiphenylguanidin** $C_{15}H_{17}N_3 = NH(C_2H_5).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung*. Aus Carboäthylphenylimid $(N.C_6H_5)C(NC_2H_5)$ und Anilin bei 100° (WEITH, *B.* 8, 1531). Krystallinisch. Zerfällt mit Kali in Aethylamin, Anilin und CO_2. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

5. **Triphenylguanidine** $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$. a. **α-Triphenylguanidin** $NC_6H_5.C.(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupfer auf 150—200° (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513). $3CS(NH.C_6H_5)_2 = 2CH_2(C_6H_5)_3N_3 + CS_2 + H_2S$. — Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* 2, 453) oder besser in eine mit Anilin versetzte alkoholische Lösung (HOFMANN, *B.* 2, 457). $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 + J_2 = CH_2(C_6H_5)_3N_3 + 2HJ + S$. Dem Jod analog

wirkt Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist (CLAUS, *B.* 4, 144). — Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin (HOFMANN). $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3 + H_2S$, oder auch schon des Thiocarbanilids für sich (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit Chlorblei entsteht salzsaures Triphenylguanidin (MERZ, WEITH), ebenso beim Schmelzen mit Sublimat (BUFF, *B.* 4, 498) oder beim Kochen mit Alkohol und $Hg.NHC_6H_5Cl$ (FORSTER, *A.* 175, 32). Aus Carbanilid, Anilin und PCl_3 (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 659). In allen diesen Reaktionen kann man zunächst die Bildung von Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ voraussetzen, das dann sich mit Anilin zu Triphenylguanidin verbindet (WEITH, *B.* 7, 13). — Triphenylguanidin entsteht ferner beim Erhitzen von Carbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585), oder wenn bei 170° CO_2 durch eine Mischung von Anilin und PCl_3 strömt (MERZ, WEITH, *B.* 2, 622). $9C_6H_5.NH_2 + 3CO_2 + 2PCl_3 = 3C_{19}H_{17}H_3 + 6HCl + P(OH)_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Anilin und CS_2 (CLAUS, KRALL, *B.* 4, 99) I. $4C_6H_5.NH_2 + CS_2 + 2SCl = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl + 3S$, und II. $2CS(NH.C_6H_5)_2 + 2SCl = C_{19}H_{17}N_3 + HCl + C_6H_5.NCS + HCl + 3S$. — Bei der Einwirkung von CCl_4S auf (6 Mol.) Anilin, neben Thioanilin $S(C_6H_4.NH_2)_2$ und Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* 167, 213). $CCl_4S + 6C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + 3C_6H_5.NH_2.HCl + S$. — *Darstellung.* Gleiche Moleküle Anilin und Thiocarbanilid werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO versetzt. Die von PbS befreite Lösung fällt man mit Wasser (HOFMANN, *B.* 2, 458).

Nadeln (aus Alkohol) oder lange, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 143°. Spurenweise löslich in siedendem Wasser. Löslich in 22 Thln. absoluten Alkohols bei 0° (M., W.). Zerfällt bei der Destillation in Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Anilin, während bei der Destillation im CO_2-Strome noch Carbanilid auftritt (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 74). Concentrirte Kalilauge bewirkt totale Zerlegung in CO_2 und Anilin. $C_{19}H_{17}N_3 + 2H_2O = 3C_6H_5.NH_2 + CO_2$. Ebenso wirkt conc. Salzsäure bei hoher Temperatur. (M., W.). — CS_2 wirkt bei 140° ein unter Bildung von Phenylsenföl und Thiocarbanilid (HOBRECKER, *B.* 2, 689). $C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5NCS + CS(NH.C_6H_5)_2$. — Schwefelwasserstoff, bei 170° über Triphenylguanidin geleitet, erzeugt Anilin und Thiocarbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 72). $C_{19}H_{17}N_3 + H_2S = C_6H_5.NH_2 + CS(NH.C_6H_5)_2$. — Salze: MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513 und 609. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Schuppen. In Salzsäure weniger löslich als in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Thln. Wasser von 0°. Schmelzp.: 241—242°. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 1100 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$. Blättchen, löslich in 300 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.H_2SO_4$. — Acetat. $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_4O_2$. Verliert bei 130° alle Säure. — Dioxalat. $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_2O_4$. Wenig lösliche Blättchen.

Cyanid $C_{19}H_{17}N_3.(CN)_2 = N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5).C.NH}_{N(C_6H_5).C.NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 3, 764). — Krystalle. Zerfällt mit Salzsäure in Ammoniak und Oxalyl-Triphenylguanidin. $CH_2(C_6H_5)_3N_3(CN)_2 + 2H_2O = C(C_2O_2)(C_6H_5)_3N_3 + 2NH_3$. Letzteres spaltet sich beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Anilin und Diphenylparabansäure. $C_{21}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_{15}H_{10}N_2O_3$. Setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Triphenylguanidincyanid eine Lösung von salzsaurem Anilin, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser das salzsaure Salz des β-Triphenylguanidincyanids aus (LANDGREBE, *B.* 11, 973).

Tri-p-Chlortriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 = C_6H_4Cl.N.C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Di-p-Chlorthiocarbanilid $CS.(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Feine Nadeln oder Spieſse (aus CS_2). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit CS_2 bei 230° nach der Gleichung: $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 + CS_2 = C_6H_4Cl.N.CS + CS(NH.C_6H_4Cl)$. Die Salze sind ausnehmend schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HCl$. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HJ$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. — $(C_{19}H_{14}Cl_3N_3)_2.H_2SO_4$.

Tri-p-Jodtriphenylguanidin $C_{19}H_{14}J_3N_3$. *Bildung.* Aus Di-p-Jodthiocarbanilid und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158).

Nitrotriphenylguanidin $C_{19}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5N.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrodiphenylthiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$, Anilin und PbO (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. — $[C_{19}H_{16}(NO_2)N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Diacetyltriphenylguanidin $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5N.C(N.C_6H_5.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Triphenylguanidin und Essigsäureanhydrid (CREATH, *B.* 8, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Triphenylguanidin und Essigsäure.

Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N_2.[C_6H_5]_2.C_2O_2)$. *Bildung.* Siehe Cyanid des Triphenylguanidins.

b. Unsymmetrisches β-Triphenylguanidin $NH.C(NH.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$ und salzsaurem Diphenylamin bei 100—125° (WEITH, SCHRÖDER, *B.* 8, 294). — Reguläre Tafeln. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Färbt sich beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure violett. Zerfällt mit CS_2 bei 150—160°, in Phenylsenföl, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure. $2C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5.NCS + (C_6H_5)_2NH + C_{19}H_{17}N_3.CNSH$. — Concentrirte Salzsäure bewirkt bei 260—270° Spaltung in CO_2, Anilin und Diphenylamin. Ebenso wirkt Kalihydrat bei 260°. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Dicke tafelförmige bis prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 28,4 Thle. wasserfreie Substanz. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Wurde noch nicht aus β-Triphenylguanidin dargestellt, sondern entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyananilins beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Anilin, wobei das meiste β-Cyanid im Alkohol gelöst bleibt (HOFMANN, *A.* 66, 129; *B.* 3, 763). Es unterscheidet sich vom Cyananilin durch seine Löslichkeit in Alkohol und seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Das β-Cyanid entsteht ferner beim Kochen einer Lösung von Diphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 10, 1593) und beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Triphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 11, 973). — Dunkelbraune, violett schillernde Nadeln. Verliert bei 120° das Wasser und schmilzt dann bei 172,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, C_6H_6. Zerfällt beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, im Rohr, in Diphenylparabansäure, NH_3 und Anilin. — Verbindet sich mit Säuren (Unterschied von α-Triphenylguanidincyanid). — $C_{21}H_{17}N_5.HCl + 3H_2O$. Gelbbraune, kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Aether.

c. Isotriphenylguanidin (aus Phenylsenföl). *Bildung.* Aus Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (durch Chloriren von Phenylsenföl erhalten) und Anilin (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1231). $C_6H_5.N.CCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + HCl$. — Das salzsaure Salz $C_{19}H_{17}N_3.HCl$ hält bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 120° entweicht. Es schmilzt bei 207°.

Tribromisotriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Br_3N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Bromphenylisocyanchlorid $C_6H_4Br.NCCl_2$ mit p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Klebrige Masse. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

6. **Triphenylthiodicyandiamin** $C_{20}H_{18}N_4S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei einigem Stehen von Phenylsenföl mit Diphenylguanidin und etwas Benzol, in der Kälte (RATHKE, *B.* 12, 774). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° in Thiocarbanilid, und die thiocyansauren Salze zweier Basen, von denen die eine schwefelfrei, die andere schwefelhaltig ist. Giebt an Silberlösung sehr leicht allen Schwefel als Ag_2S ab. — Das salzsaure Salz krystallisirt, giebt aber schon an Wasser Säure ab.

7. **Tetraphenylguanidin** $C_{25}H_{21}N_3 = NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Man leitet Chlorcyan durch Diphenylamin bei 150—170° (WEITH, *B.* 7, 843). $2(C_6H_5)_2NH + CNCl = C_{25}H_{21}N_3.HCl$. Das Produkt wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann in Wasser gegossen, wodurch unverändertes Diphenylamin ausfällt. Das Filtrat giebt beim Einengen Krystalle von salzsaurem Tetraphenylguanidin, die man durch Natron zerlegt. — Rhombische Pyramiden (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt mit festem Kali bei 200° in Ammoniak, CO_2 und Diphenylamin; ebenso mit conc. Salzsäure bei 330—340°. Einsäurige Base. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. Aus den Lösungen der Salze wird die freie Base durch Natron als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft. — $C_{25}H_{21}N_3.HCl + 5H_2O$. Dicke Tafeln. Zerfällt beim Erhitzen auf 280—300° in salzsaures Diphenylamin und polymeres Diphenylcyanamid $CN.N(C_6H_5)_2$ (Schmelzp.: 292°). — $(C_{25}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{25}H_{21}N_3.HNO_3$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

8. **Glykolylphenylguanidin** $C_9H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.NH.C:NH \\ CO_2H \quad NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylcyanamid und Glycerin in schwachem Alkohol (BERGER, *B.* 13, 992). — Kleine, rundliche, nicht krystallinische Körner. Bräunt sich bei 240° und schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 260°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, und daraus durch NH_3 fällbar. Wird beim Eindampfen mit HCl, unter Abscheidung von Glycin, zersetzt.

Phenyltetramine und -pentamine.

Carbonitrotetraimidobenzol $C_{25}H_{20}N_8O_8 = [C_6H_4(NO_2).NH]_4C$. 1. Carbo-m-Nitro-

tetraimidobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1709). $4C_6H_4(NO_2).NH_2 + CNJ = [C_6H_4(NO_2).N.H]_4C + NH_4J$. — Grüner Niederschlag. Schmelzp.: 286°. — $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$. Braun, unlöslich in Wasser.

2. Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol. *Bildung.* Aus p-Nitranilin und Jodcyan bei 110—120° (HÜBNER). — Sehr kleine rothe Krystalle. Schmilzt über 300°. Schwer löslich in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in die Base $[C_6H_4(NH_2).NH]_4C$ über. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entsteht ein gelbes, unlösliches Salz: $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$.

Guanylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = NH(C_6H_5).CS.NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$ oder $NH(C_6H_5).CS.N:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 2 Thln. Guanidincarbonat mit 3 Thln. Phenylsenföl auf 100° (BAMBERGER, *B.* 13, 1581). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. In Alkohol leicht löslich mit alklischer Reaktion. Zerfällt mit Salzsäure bei 185° in CO_2, H_2S, Anilin und Guanidin(?). Wird durch Quecksilber- und Silbersalze leicht entschwefelt und in Phenylguanidin $C_8H_{11}N_5$ übergeführt; bei Gegenwart von Anilin entsteht hierbei Diphenylguanylguanidin.

$C_8H_{10}N_4S.HCl$. Lange Nadeln; in Alkohol löslicher als in Wasser. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abgabe von H_2S. — Pikrat $C_8H_{10}N_4S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen.

Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5 = NH.C_6H_5.C(NH)NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Guanylphenylthioharnstoff wird durch alkoholische Silberlösung, sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von NH_3, quantitativ entschwefelt. Mit Silbernitrat entsteht das Nitrat, mit alkoholischer Sublimatlösung das salzsaure Salz des Phenylguanylguanidins (BAMBERGER, *B.* 13, 1582). — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH gefällt. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N_5.HCl$. Prismen. — $C_8H_{11}N_5.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 208—209°. — $(C_8H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$. Krystalle.

Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5 = NH.C_6H_5.C(NC_6H_5).NH.C\langle^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Guanylphenylthioharnstoff mit Silbernitratlösung, in Gegenwart von Anilin (BAMBERGER, *B.* 13, 1584). — Die freie Base wird aus dem Nitrat durch NaOH gefällt. Sie ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig. — $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 231°.

Phenylhexamine.

Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6 = (NH)_2.C_3.(N.C_6H_5)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170—180° (HOFMANN, *B.* 7, 1737). Entsteht daher auch wenn bei 170—180° durch Anilin Chlorcyan geleitet wird (WEITH, EBERT, *B.* 8, 912). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin; ebenso beim Destilliren mit Kalihydrat. Beim Erhitzen für sich entwickelt Tetraphenylmelamin NH_3, Anilin, Blausäure und Diphenylamin. Einsäurige Base. — $C_{27}H_{22}N_6.HCl$. Längliche, rhombische Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{27}H_{22}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich rasch in rhombische Nadeln umwandelt.

Verbindungen des Anilins mit Aldehyden. Das Anilin verbindet sich direkt mit Aldehyden, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins Wasser bildet. Es treten dabei stets zwei Moleküle Anilin in Wechselwirkung. $2C_6H_5.NH_2 + CH_3.CHO = H_2O + (C_6H_5.NH)_2:CH.CH_3$ und $2C_6H_5.NH_2 + 2CH_3.CHO = 2H_2O + (C_6H_5.N)_2.(CH.CH_3)_2$. — Die tertiären Diamide $N_2(C_6H_5)_2.R_2$ scheinen leichter zu entstehen als die sekundären $N_2(C_6H_5)_2.R.H_2$. Wie das Anilin verhalten sich seine Alkylderivate: $2NC_6H_5.C_2H_5.H + C_7H_{14}O = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14} + H_2O$. Die entstehenden Diamine haben kaum basische Eigenschaften.

1. Derivate des Acetaldehyds (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 344).

Additionsprodukt $C_6H_5NH_2.C_2H_4O.SO_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Aldehydlösung mit schwefligsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 140, 127). — Kleine Säulen, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erwärmen in SO_2, H_2O und Diäthylidendiphenamin.

Aethylidendiphenamin $C_{14}H_{16}N_2 = N_2(C_6H_5)_2.C_2H_4.H_2$. *Bildung.* Aldehyd und

Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf einander ein. Man mischt im Kältegemisch (Kochsalz und Eis) Aldehyd mit überschüssigem Anilin, überlässt das Produkt einige Wochen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur und erhitzt schliesslich einige Stunden auf 100°. Dann sind Aethyliden- und Diäthylidendiphenamin entstanden. Dem Rohprodukt wird durch verdünnte Essigsäure das freie Anilin entzogen, dann wäscht man mit Wasser, schmilzt die Masse und entwässert mit $CaCl_2$. Man löst dann in Aetheralkohol, verdampft die filtrirte Lösung in einer Retorte, erhitzt den Rückstand längere Zeit bei 100—110°, und scheidet die beiden Basen durch Auskochen mit Alkohol. Aethylidendiphenamin wird davon nur sehr wenig gelöst, das Diäthylidendiphenamin aber reichlich. — Gelbe, sphärische Aggregate. Verbindet sich nur mit stärkeren Säuren. — $2(C_{14}H_{16}N_2.HCl).HgCl_2$ (bei 100°). Gelber, flockig-krystallinischer Niederschlag. Geht bei 130° über in $2C_{14}H_{16}N_2.HgCl_2$. — $(C_{14}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

Diäthylidendiphenamin $C_{16}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Siehe Aethylidendiphenamin. Entsteht auch aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Anilin bei 150—170° (SCHIFF, *B.* 3, 415). — Rothe harzige Masse. Verbindet sich mit Jodäthyl. — $C_{16}H_{18}N_2.HgCl_2$. — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Aethylidendiäthyldiphenamin $C_{18}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Aldehyd (SCHIFF, *A.* 140, 95). — Dicke, bittere Flüssigkeit. — $(C_{18}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aldehydammoniak und Phenylsenföl (R. SCHIFF, *B.* 9, 567). Erwärmt man (1 Mol.) Phenylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und genügend absolutem Alkohol auf 100° im Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus von der Formel $C_{11}H_{21}N_5O_2S_2 = 2C_6H_5N.CS + 4C_2H_4O.NH_3 - 2H_2O - NH_3$. — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Entbindung von Aldehyd. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylphenylthioharnstoff $(N.C_6H_5.H)CS(NH.C_2H_3O)$. — Leitet man Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Substanz, so fällt das salzsaure Salz gallertartig aus.

Chloral und Anilin. **Trichloräthylidendiphenamin** $C_{14}H_{13}Cl_3N_2 = N_2(C_6H_5)_2(CH.CCl_3)H_2$. *Bildung.* Chloral wirkt sehr heftig auf Chloral ein (WALLACH. *B.* 5, 251). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit. Wird von Säuren sehr leicht zerlegt unter Abscheidung von Anilin. — Nach AMATO (*B.* 9, 198) lassen sich leicht Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure darstellen. Das Monohydrochlorid ist krystallinisch, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 196°. Es ist in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Die Lösung zersetzt sich schon in der Kälte. Im trocknen Zustande kann es noch 1 Mol. HCl. aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. — $(C_{14}H_{13}Cl_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (AMATO). — Versetzt man eine Gemenge von Chloral und überschüssigem **Dimethylanilin** in der Kälte allmählich mit $ZnCl_2$, so entsteht das Condensationsprodukt $C_{42}H_{51}N_5$ (s. Pentaphenyläthan $C_{32}H_{26}$). — Erwärmt man Chloral mit (weniger) Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht Hexamethyltriamidotriphenylmethan (s. Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$).

2. Verbindungen des Isovaleraldehyds.

Amylidenanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus äquivalenten Mengen Anilin und Isovaleraldehyd in der Kälte (LIPPMANN, STRECKER *B.* 12, 74). — Schiefprismatische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 97°. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren gespalten. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Krystalle — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diamylidendiphenamin $C_{22}H_{30}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Anilin bei 100° (SCHIFF *A. Spl.* 3, 350). — Gelbes, dickes Oel. Verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid. (SCHIFF, *B.* 12, 298).

3. Derivate des Önanthols.

Anilinönantholsulfit $(C_6H_5.NH_2)_2.SO_2.2C_7H_{14}O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Önanthol mit einer ätherischen Lösung von Anilinsulfit (SCHIFF, *A.* 140, 129). — Nadeln.

Diönanthylidendiphenamin $C_{26}H_{38}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2$. *Bildung.* Aus Önanthol und Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 351). Beim Erhitzen von Carbanilid mit Önanthol (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften. — Verbindet sich mit Isoamyljodür bei 100° zu $C_{26}H_{38}N_2.C_5H_{11}J$; terpentinartig, in H_2O unlöslich.

Diäthylönanthylidendiphenamin $C_{23}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 362). — Gelbes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215—220°. Verbindet sich nicht mit Säuren und Chloriden.

Diallylönanthylidendiphenamin $C_{25}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_5)_2C_7H_{14}$. *Bildung.*

Aus Allylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften.

Önanthylidenthiocarbanilid $C_{20}H_{24}N_2S = N_2.CS.(C_6H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Önanthol und Thiocarbanilid bei niedriger Temperatur; bei 150—160° entsteht nur Diönanthylidendiphenamin. $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_{14}O = 3N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2 + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$ (SCHIFF, *A.* 148, 335). — Undeutlich krystallinisch, ohne basische Eigenschaften. Löslich in Aether (Unterschied von Thiocarbanilid).

4. Akroleïn und Anilin.

Diallylidendiphenamin $C_{18}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_4)_2$. *Bildung.* Aus Anilin und Akroleïn bei starker Abkühlung (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 358). — Gelb, firnissartig, wenig löslich in Alkohol. — Giebt bei der trocknen Destillation Chinolin C_9H_7N. — $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

5. Derivate des Furfurols..

Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man löst 46 Thle. Anilin und 65 Thle. salzsaures Anilin in 400 Thln. warmen Alkohols und giebt die Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thle. Weingeist hinzu. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfuranilin (STENHOUSE, *A.* 156, 199; vergl. SCHIFF, *A.* 201, 355). $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl + C_5H_4O_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. — Das freie Furfuranilin erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es ist hellbraun, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. Kleine purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HNO_3$.

Furfurol und m-Nitranilin verbinden sich zu $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH_2.C_5H_4O_2$. (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei 100—120° unter Abgabe von Wasser.

$C_{11}H_{10}N_2O_4.HCl$. Kupferglänzende Blättchen; löslich in Alkohol mit tiefkarmesinrother Farbe.

Furfurol und Dimethylanilin. Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O$, *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Furfurol und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 141). — *Darstellung* wie bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan (s. Triphenylmethan).

Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn. Starke Base. Giebt beim Kochen mit Alkohol und Chloranil einen grünen, nicht lichtbeständigen Farbstoff. Absorbirt Brom unter Bildung eines rothbraunen Pulvers $C_{21}H_{24}N_2OBr_4$ (?), das durch mehr Brom in eine bromhaltige, dunkelgrüne Base übergeht.

$C_{21}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Furfurol verbindet sich mit 2 Mol. **Diphenylamin** bei 150° zu einer öligen Base, deren salzsaures Salz bronzefarben ist, aber leicht Säure verliert (SCHIFF, *A.* 201, 356).

Phenylsenföl und Furfuramid verbinden sich beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen zu $C_{22}H_{19}N_3SO_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.NCS + H_2O$ (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Akohol und Aether. Das Krystallwasser (?) entweicht nicht im Vacuum und bei 100°.

6. Glyoxal, Glyoxylsäure und Anilin.

Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Glyoxal und Anilin (SCHIFF, *B.* 11, 831). $4C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_4 + 4H_2O$. — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (*A.* 140, 124). Geht bei längerem Schmelzen in einen isomeren, dunkelrothen Körper über. Beim Behandeln des Körpers mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen die Nitroderivate $C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4$ und $C_{28}H_{16}(NO_2)_8N_4$. — $(C_{28}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilglyoxylsäure $C_8H_7NO_2 = CH(N.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Anilin und (wässriger) Glyoxylsäure, die sehr lebhaft aufeinander einwirken (BÖTTINGER, *A.* 198, 222).

$Ba(C_8H_6NO_2)_2$. Gelb, äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Anilinsalz $C_8H_7NO_2.C_6H_5(NH_2)$.

Anhydrid der Anilglyoxylsäure $C_{16}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen des Anilinsalzes mit Wasser (P.). — Rothes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser und in Salzsäure; leicht löslich in heißem Barytwasser, dabei allmählich in anilglyoxylsaures Salz übergehend.

Aceton und Anilin $C_9H_{11}N$. *Bildung.* Man mengt äquivalente Mengen Anilin und Aceton, unter Abkühlung, mit P_2O_5 und erhitzt hierauf 2 Tage lang auf 180° (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 642). $(CH_3)_2CO + C_6H_5.NH_2 = (CH_3)_2.C:NC_6H_5 + H_2O$. Entsteht auch

neben anderen, höher siedenden, Basen durch Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin auf 180° (PAULY, *A.* 187, 222). — Flüssig. Siedep. 200—220°.

Anilin und Zuckerarten.

Glykosanilid $C_{12}H_{17}NO_5 = (OH)_5.C_6H_7.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und Glukose (SCHIFF, *A.* 154, 30). $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O$. — Glasartig. Wird von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in Anilin und Glukose gespalten.

Milchzucker und Anilin. Beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Anilin entstehen, unter noch nicht ermittelten Umständen, zwei Körper $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ (SACHSSE, *B.* 4, 834). I. $2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O$ und II. $2C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{54}N_2O_{20} + 2H_2O$. — Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol und fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung.

Caramel und Anilin $C_{30}H_{31}N_3O_5$. *Bildung.* Aus Caramel $C_6H_8O_4$ und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 908). $2C_6H_8O_4 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{31}N_3O_5 + 3H_2O$. — Braune Flocken. Schmilzt und erstarrt glasartig. Leicht löslich in warmem Alkohol.
$(C_{30}H_{31}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Basen C_7H_9N.

1. **Toluidin** $CH_3.C_6H_4.NH_2$. a. o-Toluidin. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitrotoluol; bei der Destillation von p-Amidotoluylsäure mit Kalk (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 77). — *Darstellung.* Da es nur schwer gelingt ein von p-Nitrotoluol freies o-Nitrotoluol darzustellen, so ist das aus Letzterem bereitete o-Toluidin meist verunreinigt durch p-Toluidin und wohl auch durch Anilin. Eine annähernde Trennung gelingt durch Ausfrieren des festen p-Toluidins. — Die Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin geschieht nach ROSENSTIEHL (*Bl.* 17, 7):

1. Durch Darstellung einer übersättigten Lösung der salzsauren Salze. Man giebt einen Krystall reinen o- oder p-Toluidinsalzes hinzu und bewirkt dadurch die Ausscheidung des einen oder andern Salzes. — 2. Durch Destillation mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (3 Thle. Toluidin, 1 Thl. Schwefelsäure). Das p-Toluidin ist eine stärkere Base und bleibt daher vorzugsweise im Rückstande. — 3. Durch Umkrystallisiren der Dioxalate aus Wasser. Das o-Toluidinsalz ist bedeutend löslicher. Eine genaue Trennung erfolgt durch Behandeln der Dioxalate mit Aether, wodurch nur das o-Salz ausgezogen wird. — Bei größeren Mengen an Basen löst man in Aether und fällt mit einer ätherischen Oxalsäurelösung. Erst fällt das p-Salz aus (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 449). — Ist das o-Toluidin stark p-toluidinhaltig, so löst man 10 Thle. desselben in einem heißen Gemisch von 25 Thln. Wasser, $2^1/_2$ Thln. Oxalsäure und 6 Thln. conc. Salzsäure. Man lässt auf 60° erkalten und filtrirt das reine p-Toluidinoxalat ab. Zum Filtrat fügt man 2 Thle. Oxalsäure, wodurch ein schon o-toluidinhaltiges Salz ausfällt. Giebt die kalte Lösung mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so ist nur noch sehr wenig p-Toluidin in Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* 6, 448). — SCHAD (*B.* 6, 1361) löst rohes o-Toluidin in heißer Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und krystallisirt das ausgeschiedene Salz zweimal aus kochendem Wasser um. o-Toluidinnitrat ist in Wasser schwerer löslich als p-Toluidin- und Anilinnitrat. Man setzt nun die Base in Freiheit, bindet sie an Salzsäure und krystallisirt das salzsaure Salz zweimal aus Wasser um. Dadurch werden höher siedende Basen entzogen und das o-Toluidin ist rein. — Kocht man rohes o-Toluidin 16 Stunden lang mit der äquivalenten Menge Eisessig, so entsteht vornehmlich p-Acettoluid. Man destillirt die freien Basen und die Essigsäure ab, zerlegt das Destillat durch Kochen mit Natron und behandelt das erhaltene Basengemenge wieder mit Essigsäure. Es entsteht o-Acettoluid, das in Wasser viel leichter löslich ist als p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). o-Acettoluid lässt sich genau wie Acetanilid vom p-Acettoluid trennen, durch Lösen in Essigsäure und Versetzen mit Wasser (s. S. 936).

o-Toluidin ist eine bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,003 bei 20,2° und 0,998 bei 25,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG); Siedep.: 198,4—198,5° bei 735,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 189).

Reaktionen des o-Toluidins. o-Toluidin in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) gelöst, giebt mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in ein beständiges Rothviolett übergeht (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man zur Lösung von o-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht eine Orangefärbung (LORENZ, *A.* 172, 180). — Zur ätherischen Lösung der Base wird ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung gegeben. Die wässrige Schicht färbt sich gelb bis braun. Bei Gegenwart von Anilin würde sie blau gefärbt sein. (Nachweis von Anilin neben o-Toluidin. Vrgl. ROSENSTIEHL, *J.* 1876, 700). Der Aether wird abgehoben und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Er färbt sich

dadurch rothviolett (ROSENSTIEHL). — Fügt man zur Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes [$C_7H_6(NH_2)_2$; Schmelzp.: 64°] eine Spur o-Toluidinsalz und dann $FeCl_3$ ($K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2), so tritt eine grüne Färbung auf (Unterschied von p- und m-Toluidin) (NIETZKI, *B.* 10, 1157).

Quantitative Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin. Man löst in Aether und fällt das p-Toluidin mit Oxalsäure (s. p-Toluidin).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 75.

$C_7H_9N.HCl + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 37,4 Thle. (ROSENSTIEHL). Löslich in 1 Thl. Alkohol. — $C_7H_9N.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19,2° lösen 10,01 Thl; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 16,5° 23,5 Thle. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 7,8 Thle; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 21,5° 1,6 Thle. — Das Oxalat bildet kleine Blättchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 2,38 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 21° 2,68 Thle; 100 Thle. käuflichen Aethers lösen bei 21° 0,65 Thle. — $(C_7H_9N)_4.4HCy.FeCy_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 271).

Additionsprodukte. $2(C_7H_9N.HCl).ZnCl_2$. Tafeln. In Wasser sehr löslich (BIBANOW, *J.* 1874, 747). — $2C_7H_9N.HgCl_2$ (?). Krystallinisch. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 113—115°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 40—50° (KLEIN).

p-Chlortoluidin C_7H_8ClN ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Entsteht neben o-Toluidin, beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 81).—Blättchen. Schmelzp.: 29,5°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Tafeln. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 3,71 Thle. Salz.

Wahrscheinlich ist obiges Chlortoluidin identisch mit jenem, das durch Reduktion aus p-Chlor-α-Nitrotoluol entsteht (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). Dasselbe schmilzt bei 28—29° und sein Acetylderivat $C_7H_7ClN(C_2H_3O)$ bei 139—140°. (Vrgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 201). — Der Formel ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1:2:4$) entspricht auch das Chlortoluidin, welches aus gewöhnlichem Dinitrotoluol resultirt, sobald die NH_2-Gruppe an der o-Stelle durch NH_2 vertreten ist (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 337).

Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N$ ($CH_3 : Cl : Cl : NH_2 = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Aus Dichlornitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 213). — Blätter. Schmelzp.: 88°. Siedep.: 259°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromtoluidine $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$.

1. (a-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Bromiren von o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162); aus m-Brom-o-Nitrotoluol (GRETE, *A.* 177, 249). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 57,5—58°. Siedep.: 240°. Kann in p-Dibromtoluol übergeführt werden. — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 183°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,92 Thle. (W.). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — $(C_7H_8BrN)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (G.).

2. (v-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Brom-o-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig. Giebt mit Brom Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 46°). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° dasselbe Dibromtoluidin und daneben Bromtoluidin (Schmelzp.: 55°).

3. p-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-o-Nitrotoluol (KÖRNER, *Z.* 1869, 636; HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 298; vrgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 177); aus Dinitrotoluol durch Ueberführung in o-Nitro-p-Toluidin und Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl und der NO_2-Gruppe gegen NH_2 (HEYNEMANN, *A.* 158, 340). — Blätter. Schmelzp.: 32° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—257°. — $C_7H_8BrN.HCl$. Rhombische, sechsseitige Tafeln (H., R.) — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange rhombische Tafeln. 1000 Thle. Wasser von 11,5° lösen 8,27 Thle. (WROBLEVSKY) und bei 17° 9 Thle. Salz (HEYNEMANN). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Blätter.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N$ ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf (4 Mol.) in salzsaures o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 187). — Nadeln. Schmelzp.: 50 (W.); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). Verbindet sich nur mit concentrirten Mineralsäuren. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und Brom (GERVER, *A.* 169, 379). — Schmelzp.: 105—106°. — Durch Zusatz von Brom zu o-Toluidinsulfonsäure erhielt GERVER ein mit obigem übereinstimmendes Tribromtoluidin, das aber bei 112° schmolz. — NEVILE und WINTHER erhielten durch Bromiren von o-Toluidin nur Dibromtoluidin.

p-Jodtoluidin C_7H_8JN ($CH_3 : NH_2 : J = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Jod-o-Nitrotoluol (HEYNEMANN, *A.* 158, 338). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Siedet unter starker

Zersetzung bei 273°. — $C_7H_8J.HNO_3$. Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 9,5 Thle. Salz.

Dibromjodtoluidin $C_7H_6Br_2JN$ ($CH_3 : NH_2 : Br : J : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus Dibromjodnitrotoluol $C_7H_4Br_2J(NO_2)$ (Schmelzp.: 69°) (WROBLEVSKY, *A.* 192, 210). — Nadeln. Schmelzp.: 64°. Wird von Natriumamalgam in o-Toluidin übergeführt.

Nitrotoluidine $C_7H_8N_2O_2$. 1. o-Nitro-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:6$) (?). *Bildung.* Durch partielle Reduktion des flüssigen Dinitrotoluols, welches beim Nitriren von o-Nitrotoluol entsteht (CUNERTH, *A.* 172, 223). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94,5°. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — Das Acetylderivat schmilzt bei 155,5°, das Benzoylderivat bei 145—146°.

2. m-Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpetersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Citronengelbe, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol und beim Ersatz von NH_2 durch Br o-Brom-(o-)m-Nitrotoluol.

Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4$ ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-o-Kresoläthyläther oder Dinitro-o-Kresol-p-Nitrobenzyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *B.* 14, 900). — Gelbe Säulen oder breite, lange Tafeln. Schmelzp.: 208°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in über 100 Thln. siedendem Toluol.

Bromnitrotoluidine $C_7H_7BrN_2O_2$. 1. ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* o-Acettoluid wird bromirt und dann das Brom-o-Acettoluid in rauchende Salpetersäure eingetragen. Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit Kalkmilch (WROBLEVSKY, *A.* 192, 206). — Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 139° (W.); 143° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromnitrotoluol.

2. ($CH_3 : NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Bromiren von m-Nitro-o-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 180,3—181,3°. Giebt mit Aethylnitrit s-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des o-Toluidins.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. — *Darstellung.* Aus Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING, u. a., *B.* 11, 2279). — Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,973 bei 15°.

Nitrosomethyltoluidin. *Darstellung.* Aus rohem Methyltoluidin wie Nitrosomethylanilin (NÖLTING).

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat (THOMSEN, *B.* 10, 1586; NÖLTING, *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 183°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4FeCy_6 + 4^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodür $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* o-Toluidin wird wiederholt mit Jodmethyl behandelt (THOMSEN, *B.* 10, 1586); beim Erhitzen von Trimethylanilinjodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 10, 1585). — Nadeln.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamin und Ditolylamin, beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 248). — Schmelzp.: 41°. Siedep.: 297—299°. Giebt mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Phenyltoluidin. — Flüssig. Siedep.: 304—308°.

Säurederivate des o-Toluidins.

Formotoluid $C_8H_9NO = C_7H_7.NH(CHO)$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1129). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56,5—57,5°. Siedep.: 288°. Sehr löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und o-Toluidin. Längere Zeit für sich zum Kochen erhitzt, entstehen o-Toluidin, Methenylditolylamin, CO und CO_2.

Polyformotoluid $(C_7H_7.NH.CHO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Mengen o-Toluidin und Oxalsäure, so lange noch Gase entweichen (LADENBURG, *B.* 10, 1128). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 211°. In Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, leicht löslich in heifsem Eisessig oder Toluol. Wird von verdünnter Schwefelsäure selbst bei 150° nicht angegriffen.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 107°. Siedep.: 296°. 1000 Thle. Wasser von 19° lösen 8,6 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 77). Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure oxydirt.

Thiacet-o-Toluid $C_9H_{11}NS = C_7H_7.NH.CS.CH_3$. Schmelzp.: 67—68° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_7H_6Cl.NH.(C_2H_3O)$. Blättchen. Schmelzp.: 139—140°. (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797).

Acet-m-Bromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_7H_6Br.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Bromiren von o-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetdibromjodtoluid $C_7H_8Br_2JNO = C_7H_4Br_2J.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Dibromjodtoluidin und Chloracetyl (WROBLEVSKY, *A.* 192, 211). — Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°.

Acetnitrotoluide $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Nitrotoluid. *Bildung.* Aus o-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 94,5°) und Essigsäureanhydrid bei 150° (CUNERTH, *A.* 172, 226). — Prismen. Schmelzp.: 155,5°.

2. Acet-m-Nitrotoluid. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpetersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3)C_2H_3O$. Schmelzp.: 55—56°. Siedep.: 260° (NÖLTING, *B.* 11, 2279).

o-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von o-Toluidin mit Chloressigsäure und Wasser (STAATS, *B.* 13, 137). — Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 149—150° (S.). Blättchen; Schmelzp.: 143° (COSACK, 13, 1091). Reducirt in der Wärme Silberlösung unter Spiegelbildung. — Das Kupfersalz $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$ bildet lange, blaugrüne Nadeln (COSACK).

o-Tolylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO = C_7H_7.NC_4H_4O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Bernsteinsäure (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystallbüschel. Schmelzp.: 75°. Siedet unzersetzt bei 338—340° bei 733 mm. (BECHI, *B.* 12, 25, 321). Wird von $KMnO_4$ zu Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt. In Wasser leicht löslich.

o-Tolylsuccinaminsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = C_7H_7.NH.C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Nadeln. Schmelzp.: 97°. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser und o-Tolylsuccinimid. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Körnige Masse.

Tolylsuccinamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Blättchen. Schmelzp.: 160°.

o-Succintoluid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. o-Toluidin und Entfernen des gleichzeitig entstandenen Tolylsuccinimids durch Ausziehen mit Wasser (BECHI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Zerfällt beim Erhitzen in o-Toluidin und Tolylsuccinimid. In Wasser sehr wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol.

o-Toluolsulfonsäure-o-Toluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 134° (MÜLLER, *B.* 12, 1348).

Kohlensäurederivate des o-Toluidins.

o-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäßsig leicht in heißsem Wasser, gar nicht in kaltem (COSACK, *B.* 13, 1089).

Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und $CO.Cl_2$ oder durch Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (GIRARD, *B.* 6, 444). Bei der Einwirkung von Wasser oder alkoholischem Kali auf o-Toluylsäure-Isonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NCCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). Beim Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Cyanamid auf 100° (BERGER, *B.* 12, 1859). Aus o-Tolylisocyanat $CO.NC_7H_7$ und Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2325). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 243° (N., W.); 250° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leichter in Nitrobenzol.

o-Tolylcarbaminsäure $C_8H_9NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester** (o-Tolylurethan) $C_{10}H_{13}NO = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und o-Toluidin; bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NCCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). — Krystalle. Schmelzp.: 46°; 42° (COSACK, *B.* 12, 1450; 13, 1090); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2324). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn.

Isobutylester $C_{12}H_{17}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisen-

säureisobutylester und o-Toluidin (MYLIUS, *B.* 5, 974). — Oel. Wird bei — 10° nicht fest. Siedet bei 275—280° dabei zum Theil in Tolylisocyanat und Isobutylalkohol zerfallend.

o-Tolylisocyanat C_7H_7.N.CO. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester' und P_2O_5 (GIRARD, *B.* 6, 445). — Flüssig. Siedep.: 186°. Riecht heftig. Wird durch wenig Triäthylphosphin in eine feste, polymere Modifikation übergeführt (NEVILE, WINTHER).

o-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S$ = NH_2.CS.NH(C_7H_7). *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und NH_3 (STAATS, *B.* 13, 136). — Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether.

Aethyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S$ = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7). *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und Aethylamin (STAATS). — Große Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

Phenyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S$ = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7). *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Toluidin (GIRARD); aus o-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure in Anilin und o-Tolylsenföl.

Di-o-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$ = CS(NH.C_7H_7)$_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin, CS_2 und Alkohol (GIRARD, *B.* 4, 985). — Nadeln. Schmelzp.: 165° (G.); 158° (BERGER, *B.* 12, 1854); 156°; Siedep.: 216—218° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether (B.).

o-p-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$ = CS(NH.C_7H_7)$_2$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und p-Toluidin (GIRARD). — Nadeln. Zerfällt durch heiße Salzsäure in p-Toluidin und o-Tolylsenföl.

o-Tolylsenföl C_7H_7.N.CS. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure (GIRARD, *B.* 6, 445). — Flüssig. Siedep.: 239°.

o-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}$NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5. *Darstellung.* Durch Erhitzen von (3 Thln.) o-Tolylsenföl mit (4 Thln.) absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 161). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Ag.$C_{10}H_{12}$NSO. Weißer Niederschlag, unlöslich in NH_3.

Der **Methyläther** C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5) und **Aethyläther** C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5) werden aus dem Silbersalz mit CH_3J, resp. C_2H_5J bereitet. Es sind Oele, die nicht ganz ohne Zersetzung oberhalb 250° sieden.

o-Tolylsenfölglykolid $C_{10}H_9NSO_2$ = $C_7H_7.N.C\langle{S.CH_2 \atop O.CO}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, o-Toluidin und Thioglykolsäure.

o-Tolyldiamidine. **Methenyldi-o-Tolyldiamin** $C_{15}H_{16}N_2$ = CH.(NC_7H_7).NH(C_7H_7). *Bildung.* Bei längerem Kochen von o-Formotoluid für sich; aus Formotoluid, o-Toluidin und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1260). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—153°. Löst sich in verdünnter Salzsäure erst beim Kochen. — ($C_{15}H_{16}N_2$.HCl)$_2$.PtCl_4.

Bromid $C_{15}H_{16}N_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Methenylditolyldiamin in CS_2 (LADENBURG). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

Aethenyldi-o-Tolyldiamin $C_{16}H_{18}N_2$ = CH_3.CH(NC_7H_7).NH(C_7H_7). *Bildung.* Aus o-Toluidin, Eisessig und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1262). — Nadeln. Schmelzp.: 140,5°. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Di-o-Tolylguanidin $C_{15}H_{17}N_3$ = NH.C(NH.C_7H_7)$_2$. *Bildung.* Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid mit Bleizucker und Kali, in Gegenwart von NH_3 (BERGER, *B.* 12, 1855). — Krystalle. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Aether. — ($C_{15}H_{17}N_3$.HCl)$_2$.PtCl_4.

Cyanid $C_{17}H_{17}N_5$ = $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (BERGER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 173,5—174,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

β-Phenyldi-o-Tolylguanidincyanid $C_{23}H_{21}N_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-o-Tolylguanidincyanid mit Anilin (BERGER, *B.* 13, 994).

$C_{23}H_{21}N_5$.HCl + H_2O. Braunrothe, feine Nadeln mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Aeußerst schwer löslich in heißem absolutem Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2$ = $NH.C\langle{N.C_7H_7.CO \atop N.C_7H_7.CO}$. Beim Uebergießen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207,5°.

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO\langle{}^{N.C_7H_7.CO}_{N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxalylditolylguanidin mit conc. Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 202,5—203,5°.

Tri-o-Tolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C.(NC_7H_7.H)_2$. *Bildung.* Aus o-Ditolylharnstoff, o-Toluidin und PCl_3; durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit o-Toluidin oder mit o-Toluidin, Alkohol und PbO (GIRARD, *B.* 6, 445). — Blättchen. Schmelzp.: 130—131° (BERGER, *B.* 12, 1857). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit CS_2 bei 180° in Di-o-Tolylthioharnstoff und o-Tolylsenföl.—$(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (BERGER).

Cyanid $C_{24}H_{23}N_5 = C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Tritolylguanidin und Verdunsten der Lösung im Vacuum (BERGER, *B.* 12, 1857). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Löst sich leicht in kaltem Alkohol und wird daraus durch Wasser harzig gefällt.

Oxalyltritolylguanidin $C_{24}H_{21}N_3O_2 = C_7H_7N.C\langle{}^{N.C_7H_7.CO}_{N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tritolylguanidincyanid mit concentrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1858). — Gelbe, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Aether. Liefert beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure Ditolylparabansäure.

b. m-Toluidin. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein, doch so, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Wird die alkoholische Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so erwärmt man und unterhält 2 Stunden lang eine kräftige Wasserstoffentwickelung, um alle gechlorte Base zu reduciren (WIDMANN, *B.* 13, 677). — Nach STEINER und VIENNE (*Bl.* 35, 429) entsteht bei dieser Darstellungsweise immer nur (auch bei Anwendung von Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure oder elektrolytischem Wasserstoff, an der Stelle von Zinkstaub und HCl) ein gelber, in Alkohol löslicher Körper $C_{14}H_{12}N_2ClO_2$.

Nachweis und Trennung vom o-Toluidin. Man bindet die Basen an HCl, scheidet das meiste o-Salz durch Krystallisation ab und führt die Basen der Mutterlauge in Dimethylderivate über. Letztere werden fraktionnirt, oder durch Behandeln der salzsauren Salze mit Natriumnitrit wird das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin dargestellt (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802).

Flüssig. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 0,998 bei 25°. Wird bei — 13° nicht fest. Die Lösung der Base in $H_2SO_4.H_2O$ färbt sich auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ blos gelbbraun. Setzt man zu der Lösung von m-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht sehr bald eine dunkelrothe Färbung. Eine ätherische Lösung der Base mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen klarer Chlorkalklösung versetzt, giebt eine trübe bräunlichgelbe Wasserschicht und eine röthlich schimmernde Aetherschicht. Die abgehobene ätherische Schicht mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt, liefert eine schwach violette Färbung der untern Schicht (LORENZ, *A.* 172, 180). — Ein Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali giebt mit m-Toluidin eine bei 219° schmelzende und in hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung (BARSILOWSKY, *B.* 11, 2155).

Salze: LORENZ, *A.* 172, 181. — $C_7H_9N.HCl$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 96,30 Thle; 100 Thle. Weingeist (von 94%) lösen bei 9° 61,91 Thle. Salz. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (WIDMANN). — $C_7H_9N.HNO_3$. Große rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Thle; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 15° 46,09 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 6,25 Thle; 100 Thle. Weingeist (94%) lösen bei 15° 0,41 Thle.

Neutrales Oxalat $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, sehr unbeständig. Verliert beim Waschen mit Aether Toluidin und geht beim Abdampfen mit Alkohol in das zweidrittelsaure Salz $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$ über. Dieses bildet rhombische Blättchen; 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,45 Thle; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 14° 0,96 Thle.; 100 Thle. Aether bei 15,5° 0,128 Thle. Salz. — Das Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$ bildet Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 2,65 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94%) lösen bei 15° 1,77 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,130 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_4.4HCy.FeCy_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 270).

p-Chlortoluidin $C_7H_8ClN = (CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4)$ (?). *Bildung.* Aus p-Chlor-β-Nitrotoluol (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Blättchen. Schmelzp.: 18°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Blätter. — $(C_7H_8ClN)_2.H_2SO_4$. Blätter.

Das **Acetderivat** $C_7H_6ClN(C_2H_3O)$ schmilzt bei 130—131°. (Vrgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 205).

Trichlortoluidin $C_7H_6Cl_3N(CH_3 : Cl : NH_2 : Cl : Cl = 1:2:3:4:6)$ (?). *Bildung.* Aus Trichlornitrotoluol (Schmelzp.: 88,5°) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* 187, 278). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Färbt sich bei einigem Stehen rosa. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Alkohol.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 190—191°, das **Benzoylderivat** bei 213°.

Bromtoluidine C_7H_8BrN. 1. (a-)o-Brom-m-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 172); durch Reduktion von (a-)o-Brom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). — Krystalle. Schmelzp.: 78,4—78,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). Siedep.: 240°. Giebt mit Aethylnitrit o-Bromtoluol. Lässt sich in p-Dibromtoluol überführen. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Prismen.

Vielleicht ist dieses Bromtoluidin identisch mit demjenigen, welches HÜBNER und ROOS (*B.* 6, 801) durch Reduktion von nitrirtem o-Bromtoluol erhielten. Dasselbe war flüssig. Das salzsaure Salz bildete rhombische Täfelchen. 1 Thl. löste sich in 31,84 Thln. Wasser von 16,5°. — Vom salpetersauren Salze (kleine rhombische Tafeln) löste sich 1 Thl. in 79,36 Thln. Wasser von 19°. — Das Sulfat war sehr wenig löslich in Wasser.

2. Symmetrisches m-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus symmetrischem m-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 203). — Schmelzp.: 35—36° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). Siedep.: 255—260°. Spec. Gew. = 1,1442 bei 19°. Giebt mit Natriumamalgam m-Toluidin. Bleibt lange flüssig.

$C_7H_8BrN.HCl$. Tafeln. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 2,49 Thle. Salz. — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Tafeln.

3. p-Bromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluol. — Prismen. Schmelzp.: 67° (WROBLEVSKY, *A.* 168, 177); 75° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 800); 30,6—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972).

Dibromtoluidine $C_7H_7Br_2N$. 1. o-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)m-Brom-m-Toluidin. Durch Reduktion von o-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 83—85; 86,4°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)o-Dibromtoluol.

2. (s-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:4:6$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)m-Dibrom-m-Toluidin, beim Bromiren von m-Acettoluid. Man trennt beide Dibromtoluidine durch Alkohol, in welchem das s-Derivat viel weniger löslich ist, als das v-Derivat. Beim Bromiren von p-Brom-m-Acettoluid (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971). — Schmelzp.: 74,5—75,5°. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit (a-)m-Dibromtoluol.

Das **Acetylderivat** $C_7H_6Br_2N(C_2H_3O)$ schmilzt bei 168—168,6°.

3. (v-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:2:3:6$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dibromtoluidin. — Schmelzp.: 33—35°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

4. p-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibrom-m-Nitrotoluol (Schmelzp.: 70°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 72,4—73,1°.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 144—145°.

5. p-m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-m-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 58—59°.

Tribromtoluidine $C_7H_6Br_3N$. 1. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Lösung von salzsaurem m-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 195). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (W.); 100—101,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Tribromtoluol.

2. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 73°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 93—94°.

3. ($CH_3 : NH_2 : Br : Br : Br = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-m-Dibrom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 96—96,8°.

Tetrabromtoluidin $C_7H_5Br_4N(CH_3 : NH_2 : Br_4 = 1:3:2:4:5:6)$. *Bildung.* Durch Bromiren von m-Brom-m-Toluidin (Schmelzp.: 35—37°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Schmelzp.: 223—224°. Nicht sehr löslich in Alkohol.

p-Jodtoluidin C_7H_8JN ($CH_3 : NH_2 : J = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_8JN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8JN.HNO_3$. Blätter. — $C_7H_8JN.H_2SO_4$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

o-Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:2:3)$ (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). Man zerlegt das Acetyl-

derivat durch Kochen mit Alkohol und der äquivalenten Menge Aetzkali. — Lange, feine, safrangelbe Nadeln. Schmelzp.: 132—134°. Leicht löslich in Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol.

Bromnitrotoluidine $C_7H_7BrN_2O_2$. 1. (v-)o-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3:NO_2:NH_2:Br = 1:2:3:6$). *Bildung.* Siehe das (s-)p-Nitroderivat. — Schmelzp.: 102—103°.

2. m-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:Br:NO_2 = 1:3:5:6$). *Darstellung.* Durch Nitriren von (s-)m-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Schmelzp.: 87—88°. Giebt mit Aethylnitrit m-Brom-(s-)o-Nitrotoluol.

3. (s-)o-Brom-p-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2:Br = 1:3:4:6$). *Bildung.* Entsteht, neben dem o-Nitroderivat, beim Nitriren von (a-)o-Brom-m-Acettoluid ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:6$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 179—181°. Lässt sich in p-Dibrom-(s-)Nitrotoluol überführen.

Dibromnitrotoluidin $C_7H_6Br_2N_2O_2$($CH_3:NH_2:Br:NO_2:Br = 1:3:2:4:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und CH_3J (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Man befreit das Produkt durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit verd. H_2SO_4 vom freien Toluidin und behandelt dann den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, welcher das Dimethyltoluidin unangegriffen lässt. — Flüssig. Siedep.: 206—207°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und Jodmethyl oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3OH$ (NÖLTING u. a.). — Siedep.: 206—208° (N.); 215° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797). $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4FeCy_6 + 2H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_3.H_3FeCy_6 + 1^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Bromdimethyltoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethyl-m-Toluidin und Brom (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Blättchen. Schmelzp.: 98°; Siedep.: 276°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Ligroïn u. s. w. Das salzsaure Salz giebt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat. — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_4FeCy_6 + 4H_2O$; — $(C_9H_{12}BrN)_3.H_3FeCy_6 + 4^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrosodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Je 10 g Dimethyl-m-Toluidin werden in 20 g Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge Aethylnitrit versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz zersetzt man mit Soda (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797). — Grüne Blättchen. Schmelzp.: 92°. Die Lösungen in Aether, Benzol u. s. w. sind intensiv grün. Giebt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Nitrosokresol und Dimethylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrodimethyltoluidin oxydirt. Giebt mit Anilin, o-Toluidin u. s. w. tief stahlblaue Doppelverbindungen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_9H_{12}N_2O)_3.H_3FeCy_6 + 2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethyltoluidin mit Chamäleonlösung (WURSTER, RIEDEL). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitrodimethyltoluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1) *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Dimethyl-m-Toluidin mit (1 Mol.) Salpetersäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107°.

2) *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethyl-m-Toluidin mit verd. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure. Daneben entsteht etwas der isomeren, bei 107° schmelzenden Verbindung (WURSTER, RIEDEL). — Kleine gelbe Krystalldrusen. Schmelzp.: 168°. In Alkohol viel schwerer löslich als die bei 107° schmelzende Verbindung.

Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Würfel (NÖLTING).

m-Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. Hellgelbes dickflüssiges Oel. Siedep.: 319—320°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig (COSACK, *B.* 13, 1091).

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65,5°. Siedep.: 303°. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0,44 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83).

Acet-p-Chlortoluid $C_7H_6Cl.N(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 130—131° (ENGELBRECHT, *B.* 7, 798).

Acettrichlortoluid $C_7H_5Cl_3.N(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 — 191°. (SCHULTZ, *A.* 187, 279).

Acetbromtoluid $C_7H_7Br.N(C_2H_3O)$. 1. Symmetrisches ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Kochen von (s-)m-Bromtoluidin mit Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 167—168°.

2. p-Brom-m-Acettoluid ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:4$). Schmelzp.: 113,7—114,6° (NEVILE, WINTHER).

Acetdibromtoluid $C_7H_6Br_2.N(C_2H_3O)$. 1. o-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von Acet-(s-)m-Bromtoluid (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp. 204—205°.

2. (s-)m-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:6$). Schmelzp.: 168—168,6° (NEVILE, WINTHER).

3. (m-)p-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:5$). Schmelzp.: 162—163° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975).

4. p-Dibromacettoluid ($CH_3:Br:NH_2:Br = 1:2:3:5$). Schmelzp.: 144—145°. (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974).

Acettribromtoluid $C_7H_5Br_3.N(C_2H_3O)$. 1. ($CH_3:Br:NH_2:Br:Br = 1:2:3:5:6$). *Darstellung.* Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Acettoluid (Schmelzp.: 144°) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 179—181°.

2. ($CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:4:5:6$). *Darstellung.* Durch Bromiren von (m-)p-Dibrom-m-Acettoluid (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 171—173°.

Acet-o-Nitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_7(NO_2).N(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Acettoluid in Salpetersäure (45° B.) BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). — Kleine rhombische Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3)C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Methyl-m-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Schmelzp.: 66°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether.

Acet-m-Ditolylamin $C_{16}H_{17}NO = N(C_7H_7)_2(C_2H_3O)$. Tafeln. Schmelzp.: 43°. Siedep.: 324° (bei 300 mm?). Leicht löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln flüssig ab (COSACK, *B.* 13, 1092).

m-Toluolsulfonsäuretoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 103° (MÜLLER, *B.* 12, 1349).

m-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem m-Toluidin und K.CNO (COSACK, *B.* 12, 1450; 14, 1090). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142°.

Di-m-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und Chlorameisenester (COSACK, *B.* 13, 1090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

m-Tolylurethan $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Bleibt bei —47° flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether (COSACK, *B.* 13, 1090).

m-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus m-Tolylsenföl und Ammoniak (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Di-m-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Alkohol und CS_2 (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, kaum in siedendem Wasser.

m-Tolylsenföl $C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-m-Tolylthioharnstoff mit conc. Salzsäure (WEITH, LANDOLT). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 732,2 mm. Schwerer als Wasser. Giebt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230° m-Toluylsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CN$.

m-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = NC_7H_7.C(SH).OC_2H_5$. *Darstellung.* Wie die entsprechende o-Verbindung (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 171). — Gleicht der isomeren p-Verbindung. Schmelzp.: 67—68°. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = NC_7H_7.C(SC_2H_5).OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (L., N.). — Oelig.

c. p-Toluidin. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol. Beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 350° (HOFMANN, *B.* 5, 720). $C_6H_5.NH(CH_3).HCl = CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus jodwasserstoffsaurem Methylanilin entsteht bei gleicher Behandlung flüssiges Toluidin. — *Darstellung.* Geht man von reinem p-Nitrotoluol aus, so ist auch das erhaltene Toluidin rein. Da in der Technik aber stets ein mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol mehr oder weniger verunreinigtes p-Nitrotoluol angewendet wird, so haften dem p-Toluidin noch Anilin und o-Toluidin an. Man reinigt das Rohprodukt zunächst durch Destillation, fängt das bei 195—205° siedende für sich auf und bringt

es im Kältegemisch zum Erstarren. — Um p-Toluidin von Anilin zu trennen, löst man 1 Thl. desselben in $^1/_2$ Thl. Oxalsäure und 4 Thln. siedendem Wasser, kühlt die klare Lösung bis auf 80° ab und filtrirt das ausgeschiedene Toluidinoxalat ab (BRIMMEYR, *Z.* 1865, 513). Ist dem p-Toluidin o-Toluidin beigemengt, so bindet man die Base an Oxalsäure und entfernt durch Waschen mit Aether das in Letzterem lösliche o-Toluidinoxalat (ROSENSTIEHL). — Zur Scheidung des Anilins vom p-Toluidin kann man auch beide Basen in Acetylderivate überführen, 1 Thl. der Letzteren in 4 Thln. Eisessig lösen und 80 Thle. Wasser zugeben. Es fällt dann nur p-Acettoluid aus, das man durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (WEITH, MERZ, *B.* 2, 433). — Eine Reinigung des festen p-Toluidins erfolgt am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (H. MÜLLER, *J.* 1864, 424).

p-Toluidin krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45° (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425). Siedep.: 198° (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 54, 16). Spec. Gew. = 1,046 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). 1 Thl. löst sich in 285 Thln. Wasser von 11,5° (STÄDELER, ARNDT). — Beim Behandeln eines Toluidinsalzes mit einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entstehen p-Azotoluol und eine isomere Verbindung (Tritoluylentriamin?). Beim Versetzen von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ wird ein Gemenge desselben Tritoluylentriamins und Toluyltritoluyltriamin gefällt, während bei der Oxydation von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Azotoluol gebildet wird (PERKIN, *Soc.* 37, 546). — Mit Chlorkalk entsteht keine violette Färbung. Die Lösung des p-Toluidins in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) färbt sich auf Zusatz von CrO_3 (gelöst in $H_2SO_4.H_2O$) nur gelblich (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man aber zur Lösung des p-Toluidins in $H_2SO_4.H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die nach 1 Minute in violett, roth und zuletzt in braun übergeht. Enthält das p-Toluidin Anilin oder o-Toluidin, so entsteht keine blaue, sondern eine blutrothe Färbung (R.).

Um Anilin im p-Toluidin zu erkennen, löst man die Base in Aether, giebt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung. Beim Umschütteln färbt sich der Aether blau, sobald Anilin vorhanden ist (ROSENSTIEHL).

Quantitative Bestimmung des p-Toluidins. Man löst 0,2 g der Base in 80 ccm Aether und fügt eine ätherische Oxalsäurelösung (1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Aether) hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. 1 ccm der Oxalsäurelösung entspricht 5 mg p-Toluidin (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 26, 249). Bequemer ist es überschüssige Oxalsäurelösung zuzusetzen, zu filtriren, das Filtrat zu verdunsten und den Rückstand, nach dem Lösen in wenig Wasser, mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zu titriren (LORENZ, *A.* 172, 190).

Salze: MUSPRATT, HOFMANN; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 73.

$C_7H_9N.HCl$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle. Salz (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 199); 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 17° 25 Thle. (B., K.). — $C_7H_9N.HNO_3$. Lange Spieße; bei raschem Erkalten entstehen große rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 20° 42 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 5,06 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 23° 1,3 Thle. (B., K.). — Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$. p-Toluidin bildet mit Oxalsäure nur ein saures Salz. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen (Nadeln). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 0,87 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers (ROSENSTIEHL, *Bl.* 17, 4). — Schleimsaures Toluidin $(C_7H_9N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht. Zerfällt beim Erhitzen in H_2O und Schleimsäuretoluid. Liefert bei der trocknen Destillation CO_2, H_2O, wenig eines Körpers $C_{11}H_{11}N$ (s. Basen $C_nH_{2n-11}N$) und den Körper $C_{18}H_{18}N_2$ (s. Basen mit 2 Atomen Stickstoff) (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 152). Dieselben Produkte liefert zuckersaures Toluidin. — $(C_7H_9N.HCy)_2.PtCy_2$. Monokline Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905).

Additionsprodukte und Doppelsalze. $[(C_7H_9N)_2.SO_4]_3.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 386). — $(C_7H_9N)_2.ZnCl_2$; — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $(C_7H_9N)_2.HgCl_2$. Schmelzp.: 123—125° (KLEIN, *B.* 11, 744). — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Lange Blätter. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (KLEIN, *B.* 13, 835); — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Schmelzp.: 81° (KLEIN). — $(C_7H_9N.HCy)_3.CoCy_3 + 2H_2O$; — $(C_7H_9N.HCy)_2(C_6H_7N.HCy).CoCy_3 + 1^1/_2H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_7H_9N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 81). — $2C_7H_9N.NiCl_2.2C_2H_5.(OH)$ (LIPPMANN, STRECKER). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (MUSPRATT, HOFMANN). — $(C_7H_9N)_2.PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 177; COCHIN, *Bl.* 31, 499). — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl_2.(C_7H_7NH_2.HCl)$; — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_7H_9N.PtCl_2$; — $2P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315); — $P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (bei 100° (SAILLARD, *Bl.* 18, 111).

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

m-Chlortoluidin $C_7H_6ClN(CH_3:Cl:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Chloriren

des Acetylderivates von p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Flüssig. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,151 bei 20°. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Chlortoluol. — Die Diazoverbindung des Chlortoluidins giebt beim Kochen mit Wasser m-Chlortoluol, aber kein m-Chlorphenol (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1062). — $C_7H_8ClN.HCl$. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,593 Thle. Salz. — $C_7H_8ClN.H_2SO_4$. — Dioxalat $C_7H_8ClN.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser.

Bromtoluidine C_7H_8BrN. Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.

1. o-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Durch Reduktion von o-Brom-p-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 25—26°. Giebt mit Brom Tribromtoluidin.

2. m-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Krystallisirt bei 8°. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 1,510 bei 20°. Giebt mit Aethylnitrit m-Bromtoluol. — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 210°. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Blätter. Schmelzp.: 182°. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,533 Thle. Salz. — $C_7H_8BrN.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_7H_8BrN.C_2H_2O_4$.

Die gebromte p-Amido-m-Toluolsulfonsäure $C_6H_2Br(CH_3)(NH_2)SO_3H$ giebt beim Destilliren mit Kalihydrat ein Bromtoluidin, das wahrscheinlich identisch ist mit obigem (PECHMANN, *A.* 173, 210).

Dibromtoluidine $C_7H_7Br_2N$. 1. m-Dibromtoluidin. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Durchleiten von Bromdampf durch salzsaures p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 188), oder durch p-Amido-m-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 216). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Dibromtoluol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. p-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus p-Dibromtoluol durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEVSKY, *A.* 168, 185; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). — Prismen. Schmelzp.: 83° (W.). Blättchen. Schmelzp.: 84,5—85° (N., W.). Kann in Tribromtoluol (Schmelzp.: 111°) übergeführt werden.

3. Di-o-Bromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6$). *Bildung.* Durch Reduktion von Di-o-Brom-p-Nitrotoluol (gebildet durch Behandeln von Dibrom-o-Nitro-m-Toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br_2 = 1 : 3 : 4 : 2 : 6$ mit Aethylnitrit) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 87—86°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidine $C_7H_6Br_3N$. 1. ($CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Bromiren von o-Brom-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 82,5—83°.

2. ($CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Durch Reduktion von Tribrom-p-Nitrotoluol (Schmelzp.: 105,8—106,8°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 118—118,6°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. Beim Einleiten von Brom auf p-Amidom-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 217). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113°. Die Bildung dieses Tribromtoluidins ist um so auffallender, als beim Behandeln von freiem p-Toluidin mit Brom nur Dibromtoluidin entsteht (WROBLEVSKY).

Tetrabromtoluidin $C_7H_5BrNH_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Dibrom-p-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 226—227°.

Dijodtoluidin $C_7H_7J_2N$($CH_3 : J : NH_2 : J = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Chlorjod auf (1 Mol.) salzsaures p-Toluidin (Michael, NORTON, *B.* 11, 115). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 124,5°.

Nitrotoluidine $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.NO_2$. 1. o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch partielle Reduktion von m-Dinitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 14). — *Darstellung.* Wie m-Nitranilin. — Gelbe, breite monokline Nadeln (aus Wasser) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 432). Schmelzp.: 77,5°. Schwer löslich in CS_2. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$. Schmilzt unter Bräunung bei 186°. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$.

2. m-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — Kleine rothe Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° (B., K.); 110° (KELBE, *B.* 8, 876). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol. Verbindet sich kaum mit Säuren. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$ (FRIEDERICI, *B.* 11, 1970).

Dinitrotoluidine $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. 1. Benachbartes ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Thl.) p-Acettoluid in (4 Thln.) Salpetersäure (49° B.) und zerlegen des Acetylderivates mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341; KELBE, *B.* 8, 877). —

Aus Dinitro-p-Kresoläthyläther und alkoholischem Ammoniak in der Kälte (STAEDEL, *B.* 14, 900). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 0,32 Thle. — Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Chrysanissäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$).

2. Symmetrisches ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitrotoluol mit Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — *Darstellung.* Man verreibt 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thln. Weingeist und setzt allmählich die theoretische Menge H_2S (in Form einer conc. wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$) hinzu. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) aus und fällt die saure Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ extrahirt, die Chloroformlösung verdunstet und das Dinitrotoluidin wiederholt aus Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt (BEILSTEIN, *B.* 13, 243). — Gelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 166,5—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (von 50%), $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und CS_2. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch keine Chrysanissäure (B.).

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2$ ($CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren der Acetylverbindung des m-Brom-p-Toluidins und Destilliren des Nitroproduktes mit Natronlauge (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202); beim Bromiren von m-Nitro-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 968). — Orangerothe Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 64,5°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des p-Toluidins.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethyltoluidin, beim Durchleiten von Chlormethyl durch erhitztes p-Toluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Man zieht das Produkt mit Aether aus, fällt durch Schwefelsäure das freie p-Toluidin, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, wobei Dimethyltoluidin frei zurück bleibt und durch Destillation vom Methylacettoluid getrennt werden kann. — *Darstellung.* Man reducirt Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 208°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosomethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Methyltoluidin mit Kaliumnitrit (THOMSEN). — Große Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitromethyltoluidin $C_8H_9N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Methyltoluidin in 15 Thln. Eisessig mit rauchender Salpetersäure. (THOMSEN). — Hellrothe Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (o-Dimethyltoluidin?) und Homologen, beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 5, 707). Aus p-Toluidin und Jodmethyl (oder $CH_3.Cl$) (THOMSEN, *B.* 10, 1586). — Flüssig. Siedep.: 208°. Spec. Gew. = 0,938 (HOFMANN). — Wird von Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung nicht angegriffen (NOLTING . . .). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4FeCy_6 + H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3FeCy_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch wiederholtes Behandeln von p-Toluidin mit Jodmethyl (THOMSEN). — Die freie Base $C_7H_7N(CH_3)_3.OH$ liefert bei der Destillation Dimethyltoluidin. — $[C_7H_7N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Toluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL, *A.* 93, 313). — Flüssig. Siedep.: 217°. Spec. Gew. = 0,9391 bei 15,5°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyltoluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL). — Flüssig. Siedep.: 229°. Spec. Gew. = 0,9242 bei 15,5°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{11}H_{17}N.HJ$.

Triäthyltoluidinjodid $C_{13}H_{22}NJ = C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus Diäthyltoluidin und Jodäthyl (MORLEY, ABEL). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von essigsaurem Rosanilin (HOFMANN, *A.* 132, 291); aus Toluidin und salzsaurem Anilin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 347). — Krystalle. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 334,5° (corr.) (H.). In Alkohol schwerer löslich als Diphenylamin. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen.

Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_7H_7.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) und p-Toluidin (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 233; WILLGERODT, *B.* 9, 980). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Chlornitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}ClN_2O_4 = C_7H_7.NH.C_6H_2Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4) und p-Toluidin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1157). — Kleine rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = (C_7H_7)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 346). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79° (GERBER, *B.* 6, 446). Siedep.: 355—360°. Färbt sich mit Salpetersäure gelb. Die Salze werden durch viel Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zerlegt.

Tetrabromditolylamin $C_{14}H_{11}Br_4N = (C_7H_5Br_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Nitrosoditolylamin (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in kaltem Weingeist.

Nitrosoditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_7H_7)_2N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Ditolylamin in Alkohol mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,21), und sodann allmählich mit einer conc. wässerigen Lösung von 18 g Natriumnitrit. Die Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Goldgelbe, hohle Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 100 bis 101° (L.); 103° (COSACK, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

Hexanitroditolylamin $C_{14}H_9N_7O_{12} = [C_7H_5(NO_2)_3]_2.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Ditolylamin oder Nitrosoditolylamin in kalte rauchende Salpetersäure (LEHNE). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 258°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Löst sich, frisch gefällt, in Kalilauge.

Methylditolylamin $C_{15}H_{17}N = (C_7H_7)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Ditolylamin, Holzgeist und Salzsäure im Autoklaven bei 250—280° (GIRARD, *Bl.* 24, 120). — Flüssig. Siedep.: 235—240° bei 20 mm. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylditolylamin $C_{16}H_{19}N = (C_7H_7)_2.N(C_2H_5)$. *Darstellung.* Wie Methylditolylamin (GIRARD). — Flüssig. Siedep.: 255—260° bei 20 mm.

Isoamylditolylamin $C_{19}H_{25}N = (C_7H_7)_2.N(C_5H_{11})$. Siedep.: 290—300° bei 15 mm (GIRARD).

Aethylenditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = N_2(C_7H_7)_2.C_2H_4.H_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triäthylentritolyltriamin, aus Toluidin und Aethylenbromid bei 150° (GRETILLAT, *J.* 1873, 698). Man trennt die Basen durch Alkohol, in welchem das Aethylenditolyldiamin sehr leicht löslich ist. — Krystalle. Schmelzp.: 97,5°.

Diäthylenditolylamin $C_{18}H_{22}N_2 = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Aus Toluidin und salzsaurem Glykol bei 220—225° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 94); bei der Destillation von freiem Oxäthentoluidin oder seines Oxalates (DEMOLE, *A.* 173, 138). $2(C_2H_5O).N(C_7H_7)H = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2 + 2H_2O$. — Prismen. Schmelzp.: 189—190°. Siedep.: 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Jodmethyl wirkt auf die Base bei 100° ein und liefert ein Jodür $C_{18}H_{22}N_2.CH_3J$, das in dunkelrothen, metallglänzenden Krystallwarzen anschiefst, von Kali nicht verändert wird, aber mit Silberoxyd eine kräftige Base erzeugt.

Triäthylentritolyltriamin $C_{27}H_{33}N_3 = N_3(C_7H_7)_3(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Siehe Aethylenditolyldiamin. — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 189°.

Alkoholderivate des p-Toluidins.

Oxäthentoluidin (Aethoxyltoluidin) $C_9H_{13}NO = (CH_3.CH_2.O)NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxäthentoluidin, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Aethylenoxyd und p-Toluidin 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt (DEMOLE, *A.* 173, 129). Man trennt die Basen durch Destillation, wobei zunächst Oxäthentoluidin übergeht. — Krystallbüschel. Schmelzp.: 37°, Siedep.: 286—288°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Starke Base. Verliert bei anhaltendem Kochen Wasser und bildet Diäthylenditolyldiamin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Graurothes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°. — $C_9H_{13}NO.H_2SO_4$. Prismen. Schmelzp.: 110—111°. — Neutrales Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 121—122°. Zerfällt bei 140° in CO, CO_2, Oxäthentoluidin und Diäthylenditolyldiamin.

Methyloxäthentoluidin $C_{10}H_{15}NO = (C_2H_5O)N.C_7H_7.CH_3$. *Bildung.* Das Jodür $(C_2H_5O).N(C_7H_7)CH_3.HJ$ entsteht aus Oxäthentoluidin und Jodmethyl bei 50—75° (DEMOLE). — Die freie Base (aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Kali bereitet) ist flüssig. Siedep.: 290—300°. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyloxäthentoluidinjodid $C_{11}H_{18}NOJ = (C_2H_5O)N.(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Methyloxäthentoluidin und Jodmethyl bei 100° (DEMOLE). — Das Jodid ist flüssig. Es liefert mit Silberoxyd die freie Base. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl).AuCl_3$.

Dioxäthentoluidin $C_{11}H_{17}NO_2 = (CH_3.CH_2.O)_2N.C_7H_7$. *Bildung.* Siehe Oxäthentoluidin. — Steifer Syrup. Siedep.: 338—340°. Verbindet sich mit Säuren. $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des p-Toluidins.

p-**Acettoluid** $C_9H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_7H_7)$. Krystallisirt (aus Alkohol), bei langsamer Verdunstung, in monoklinen Krystallen, bei rascher Ausscheidung in rhombischen Nadeln (PANEBIANCO, *J.* 1878, 678; RICHE, BÉRARD, *A.* 129, 77). Schmelzp.: 147° (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 302). Siedep.: 307° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 74). 1000 Thle. Wasser von 6,5° lösen 0,56 Thle. (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 426) und bei 22° 0,886 Thle. (B., K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Acetyl-p-Amidobenzoësäure. — Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acettoluid entsteht das Imidchlorid $CH_3.CCl:N.(C_6H_4.CH_3)$. Erhitzt man das Imidchlorid, so entsteht das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. $2C_9H_{10}ClN = C_{18}H_{19}ClN_2.HCl$. Die chlorhaltige Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ krystallisirt aus absolutem Alkohol und schmilzt bei 71—72° (FASSBENDER, *B.* 9, 1214).

Nitroso-p-Acettoluid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_2H_3O.N(C_7H_7).NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von p-Acettoluid (O. FISCHER, *B.* 10, 959). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger in Ligroïn. Bei der Reduktion wird Acettoluid regenerirt.

Chloressigtoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_2Cl.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und p-Toluidin (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol (P. MEYER, *B.* 8, 1154). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Diglykolamidsäuretoluid.

Dichloressigtoluid $C_9H_9Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloralcyanidcyanat oder aus Chloralhydrat, KCy und salzsaurem Toluidin (CECH, *B.* 10, 879). $C_2HCl_3O + KCN + C_7H_9N = C_9H_9Cl_2NO + KCl + HCN$. — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 153°. Sublimirt unzersetzt. Krystallisirt unverändert aus heifsen Säuren.

Trichloressigtoluid $C_9H_8Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2Cl_3O.Cl$ und Toluidin (JUDSON, *B.* 3, 784). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 102°.

Thiacettoluid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Aethenyltolylamidin $CH_3.C(NH).NH(C_7H_7)$ und CS_2 bei 100°, oder aus Aethenylditolylamidin und H_2S (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Kleine, sehr bitter schmeckende Prismen. Schmelzp.: 127,5—128°; 130—132° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_2H_3O.N(C_7H_6Cl)H$. *Bildung.* Durch Chloriren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Blätter. Schmelzp.: 99°.

Acetbromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_2H_3O.N(C_7H_6Br)H$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Nadeln. Schmelzp.: 117,5°.

Acetnitrotoluide $C_9H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.N(C_7H_6.NO_2)H$. 1. o-Nitro-p-Acettoluid. Nadeln. Schmelzp.: 160° (CUNERTH, *A.* 172, 229).

2. m-Nitro-p-Acettoluid. *Bildung.* Durch Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — *Darstellung.* Die Lösung von 10 Thln. p-Acettoluid in 45 Thln. Eisessig wird mit 37 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47) versetzt (COSACK, *B.* 13, 1088). — Citronengelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 92°.

Trichloressig-m-Nitrotoluid $C_9H_7Cl_3N_2O_3 = C_2Cl_3O.N(C_7H_6.NO_2)H$. Hellgelbe, sechsseitige Blätter oder lange, platte Prismen. Schmelzp.: 54—55°. Wird in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure zu Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ reducirt (FRIEDERICI, *B.* 11, 1972).

Acetdinitrotoluid $C_9H_9N_3O_5 = C_2H_3O.N[C_7H_5(NO_2)_2]H$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Acettoluid in Salpetersäure (49° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). — Lange, blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 190,5° (B., K.); 195° (FRIEDERICI).

Trichloressigdinitrotoluid $C_9H_6Cl_3N_3O_5 = C_2Cl_3O.N[(C_7H_5(NO_2)_2]H$. Lange Prismen. Schmelzp.: 141—142° (FRIEDERICI, *B.* 11, 1975).

Acetbromnitrotoluid $C_9H_9BrNO_3 = C_2H_3O.N(C_7H_5Br.NO_2)H$. *Bildung.* p-Acettoluid wird erst bromirt und dann nitrirt (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202). — Nadeln. Schmelzp.: 210,5°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7)CH_3$. *Bildung.* Aus Methyltoluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1583). — Grofse Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedep.: 283°.

Acetditolylamin $C_{16}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylamin und Chloracetyl (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 85°.

Isovaleryl-m-Nitrotoluid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_9O.N(C_7H_6.NO_2)H$. Lange feine Nadeln.

Schmelzp.: 88—89°. Geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Pentenyltoluylenamidin $C_{12}H_{16}N_2$ über (FRIEDERICI, *B.* 11, 1973).

Benzolsulfotoluid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und p-Toluidin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 427). — Schmelzp.: 120°.

p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW, *Z.* 1870, 324). — Trikline Krystalle (TENNE, *P. Beibl.* 3, 327). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

o-Nitro-p-Toluolsulfotoluid $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW). — Schmelzp.: 130—131°.

Phenylglycintoluid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ mit überschüssigem Anilin (MEYER, *B.* 8, 1158). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloressigsäure (SCHWEBEL, *B.* 10, 2047; vrgl. P. MEYER, *B.* 8, 1158). — *Darstellung.* Man trägt (2 Mol.) Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure in Wasser ein und erhitzt einige Zeit. Beim Erkalten krystallisirt Tolylglycin; aus dem Filtrat hiervon scheidet sich, bei längerem Stehen, das Toluidinsalz der Diglykolyl-p-Toluylamidsäure aus (P. MEYER, *B.* 14, 1323). — Strohgelbe, lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 166—168° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_{10}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigester mit 2 Mol. Toluidin (MEYER). — Bättchen. Schmelzp.: 48—49°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salzsäure.

Amid $C_9H_{12}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Chloracetamid und Toluidin auf 100° (MEYER). Man löst das Produkt in heißer, verdünnter Salzsäure und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Wasser um. — Blättchen Schmilzt unter Zersetzung bei 162—163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem und in Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CN$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diglykoltoluiddiamid, beim Erhitzen des Amids. Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst das Diglykolamid aus. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Anilid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressiganilid mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (MEYER). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.; 82—83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluid $C_{16}H_{18}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von Chloracetamid und 2 Mol. Toluidin; aus $C_2H_2ClO.Cl$ und 2 Mol. Toluidin (MEYER). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 3 Mol. Toluidin, entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures Toluidin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Blättchen. Schmelzp.: 136°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen auf 160—170° zerfällt es in Toluidin und Diglykoltoluidsäureditoluid.

Diglykolamidsäureditoluid $C_{18}H_{21}NO_2 = NH[CH_2.CO.NH(C_7H_7)]_2$. *Bildung.* Aus Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MEYER, *B.* 8, 1155). — Lange Nadeln (aus stark wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 149,5°. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Diglykol-p-Toluylamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = N(C_7H_7)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe p-Tolylglycin (s. oben) (P. MEYER, *B.* 14, 1324). — Die Salze geben mit einer verdünnten Kupfervitriollösung eine smaragdgrüne Färbung. — Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{11}H_{13}NO_4$. Kleine glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.; 118—119°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Säuren. — $Cu(C_{11}H_{12}NO_4)_2 + H_2O$. Grüne Nädelchen. Kaum löslich in heißem Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_4.AgNO_3$. Niederschlag, leicht löslich in NH_3.

Diglykoltoluidsäurediamid $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptzersetzungsprodukt des Tolylglycinamids in der Hitze (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2 = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH_2)_2$. — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diglykoltoluidsäureditoluid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylglycintoluid auf 160—170° (MEYER). $2NH.(C_7H_7).CH_2.CO.NH.(C_7H_7) = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7).(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Toluide der Oxalsäure.

1. **p-Tolyloxaminsäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Erhitzt man Oxalester mit (1 Mol.) p-Toluidin am Rückflusskühler, so entsteht Tolyloxaminsäureester, neben wenig Oxatoluid. Letzteres ist in kaltem Alkohol unlöslich und kann dadurch vom Oxaminester getrennt werden (KLINGER, *A.* 184, 285). — Um die freie Tolyloxaminsäure zu erhalten, zerlegt man den Aethylester mit alkoholischem Kali und fällt das Kalisalz mit Salzsäure. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem und in Alkohol. — $Ba(C_9H_8NO_3)_2$. Schwer lösliche Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OC_2H_5$. Blättchen (aus stark wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — PCl_5 erzeugt aus dem Ester das Chlorid $NH(C_7H_7).CCl_2.CO_2.C_2H_5$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 59—60° schmilzt. Mit Wasser oder Alkohol erzeugt es wieder p-Tolyloxaminsäureester, mit Anilin liefert es ein bei 159—160° schmelzendes Amidin.

2. **Oxatoluid** $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. — Schmelzp.: 269°. Siedep.: 300° bei 60 mm (GIRARD, WILLM, *B.* 8, 1196).

Dinitrooxatoluid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_2O_2(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Oxatoluid in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, RUDOLPH, *B.* 8. 474). — Giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Base $(C_7H_6.N_2H)_2.C_2$ (Schmelzp.: 193°.)

Toluide der Bernsteinsäure.

Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin entstehen Tolylsuccinimid und Succintoluid. In siedendem Wasser löst sich nur das Imid (SELL, *A.* 126, 163).

1. **Tolylsuccinimid** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin, bis die Masse ruhig kocht, und destillirt rasch ab. Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (TAYLOR, *B.* 8, 1225). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heiſsem Alkohol, Aether. Siedep.: 344—345° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 322).

Nitrotolylsuccinimid $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_7H_6(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tolylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure (TAYLOR). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Tolylsuccinaminsäure** $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Schmelzp.: 157°. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$. Schuppen.

3. **Tolylsuccinamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Schmelzp.: 148°.

4. **Succintoluid** $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256° (BECHI, *B.* 12, 323).

Schleimsäuretoluid $C_{20}H_{24}N_2O_6 = C_6H_8O_6.(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Toluidin oder besser durch Erhitzen von Schleimsäureäthylester mit Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 153). — Dünne Blättchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Toluide der Kohlensäure.

1. **p-Tolylharnstoff** $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Toluidinsulfat und Kaliumcyanat (SELL, *A.* 126, 157). Entsteht, neben Ditolylguanidin, aus Knallquecksilber und p-Toluidin (STEINER, *B.* 8, 519). — Schmelzp.: 180° (ST.); 172° (COSACK, *B.* 12, 1450). Zerfällt bei der Destillation in Harnstoff und Ditolylharnstoff. Leicht löslich in heiſsem Wasser, Alkohol, Aether.

Isomerer Tolylharnstoff s. S. 943 (Tolylhydantoïnsäure).

Aethyltolylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Aethylisocyanat (SELL, *A.* 126, 162). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Diphenyltolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Man erhitzt Diphenylharnstoffchlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ mit 2 Mol. p-Toluidin und Chloroform $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 713). — Nadeln. Schmelzp.: 130°. Geht beim Erhitzen mit p-Toluidin in Ditolylharnstoff über.

2. **Ditolylharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Ditolylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd oder beim Destilliren von Tolylharnstoff (SELL, *A.* 126, 161). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Chloroformlösung von p-Toluidin (MICHLER, *B.* 9, 710). Beim Erhitzen von Diphenyltolylharnstoff $N(C_6H_5)_2.CO.NH.C_7H_7$ (MICHLER) oder Tolylharnstoff (WEITH, *B.* 9, 821) mit p-Toluidin

auf 150—170°. — Nadeln. Schmelzp.: 256° (M.; W.); 263° (MALY, *J.* 1869, 638). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitroditolylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O_5 = CO(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *Darstellung.* Man vertheilt Di-p-Tolylguanidin in Alkohol, giebt eben so viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wie Alkohol hinzu und erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Benzol um (A. PERKIN, *Soc.* 37, 698). — Feine rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Benzol.

3. **p-Tolylhydantoïnsäure** $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Schmilzt man äquivalente Mengen p-Tolylglycin und Harnstoff zusammen, so entstehen 4 Körper. Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt Tolylhydantoïn und ein bei 174° schmelzender Körper ungelöst zurück. Im Alkohol gelöst bleiben Tolylharnstoff und Tolylhydantoïnsäure, welche durch NH_3 getrennt werden können. Im Ammoniak löst sich nur Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL, *B.* 11, 1128). — Tolylhydantoïnsäure bildet ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Sie löst sich allmählich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Ammoniak. Säuren fällen sie aus der ammoniakalischen Lösung. Zersetzt sich über 200°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2$ wird von dem es begleitenden (bei 174° schmelzenden) Körper, durch Ausziehen mit kochendem Wasser, geschieden. Das Tolylhydantoïn löst sich und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen Nadeln. — Schmelzp.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Der beim Schmelzen von Tolylglycin mit Harnstoff entstehende Tolylharnstoff (s. Tolylhydantoïnsäure) zersetzt sich bei 200°, löst sich nicht in Wasser. Er ist verschieden von dem S. 942 beschriebenen.

4. **Ditolylparabansäure** $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO(N.C_7H_7)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Alkohol und Salzsäure (LANDGREBE, *B.* 10, 1590). $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{17}H_{14}N_2O_3 + 3NH_3$. — *Darstellung.* Man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Ditolylguanidincyanid nach und nach einen grofsen Ueberschuss von Salzsäure. So wie die Lösung bernsteingelb geworden ist, fällt man die gebildete Ditolylparabansäure mit Wasser aus (LANDGREBE, *B.* 11, 977). — Blätter. Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Säuren, oder leichter mit Alkalien, in CO_2, Toluidin und Oxalsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Ditolylharnstoff.

5. **Säure** $C_{17}H_{10}N_2O_7 = CO[N(C_6H_4.CO_2H)]_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Ditolylparabansäure mit Chamäleonlösung bei 50—60° (LANDGREBE, *B.* 11, 978). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. Ihr Baryumsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. — $K_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

6. **Tolylcarbaminsäureester** $C_8H_9NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester** $C_2H_5.C_8H_8NO_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester $ClCO_2.C_2H_5$ und (2 Mol.) Toluidin (HOFMANN, *B.* 3, 656). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser.

7. **Tolylisocyanat** $CO.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (HOFMANN). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°. Zerfällt mit Wasser in CO_2 und Ditolylharnstoff.

8. **p-Tolylthioharnstoff** $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man schmilzt im Wasserbade salzsaures p-Toluidin mit Rhodanammonium und etwas Wasser zusammen (CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* 26, 126). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°; 182° (STAATS, *B.* 13, 136). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

Aethyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Aethylamin oder aus Toluidin und Aethylensenföl (WEITH, *B.* 8, 1530). — Schiefe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 95—96°; 93° (STAATS). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether.

Allyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Toluidin (in alkoholischer Lösung) (JAILLARD, *Z.* 1865, 441). — Blättchen. Schmelzp.: 97° (MALY, *J.* 1869, 636); 99° (WEITH, *B.* 8, 1528). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Allyltolylthioharnstoffcyanid $C_{13}H_{14}N_4S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7).(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung von Allyltolylthioharnstoff (MALY). — Erwärmt man die alkoholische Lösung des Cyanids mit verd. Schwefelsäure,

so wird **Oxalylallyltolylthioharnstoff** $CS\langle{N.C_3H_5 \atop N.C_7H_7}\rangle C_2O_2$ gefällt. — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Scheidet beim Behandeln mit Baryt Baryumoxalat ab.

Phenyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol.

9. **Ditolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S_2 = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (SELL, *A.* 126, 160). — Entsteht, neben Allyltolylthioharnstoff, aus Allylsenföl und p-Toluidin, in alkoholischer Lösung. Beim Behandeln des Produktes mit warmem, verdünntem Alkohol bleibt Ditolylthioharnstoff ungelöst zurück (MALY, *J.* 1869, 637). — Grofse, zugespitzte Säulen. Schmelzp.: 176° (M.). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit HgO, in alkoholischer Lösung, in Ditolylharnstoff über. — Wird eine Mischung gleicher Moleküle Ditolylthioharnstoff, Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Salzsäure mit Alkohol gekocht, so entsteht Tolylsenföl und Diphenyltolylguanidin (WEITH, *B.* 9, 815). $C(N.C_6H_5)_2 + CS.(NH.C_7H_7)_2 + HCl = C_7H_7.N.CS + CH_2(C_6H_5)_2(C_7H_7)N_3.HCl$.

Acetyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Rhodanacetyl und p-Toluidin (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

10. **Tolylthiohydantoïn** $C_{10}H_{10}N_2OS = CS\langle{NH.—CH_2 \atop N.C_7H_7.CO}$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiohydantoïn, beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und Thioharnstoff (P. MEYER, *B.* 10, 1966). — Kleine Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 183°.

11. **Tolylcarbodiimidosulfoessigsäure** (p-Tolylthiohydantoïnsäure) $C_{10}H_{12}N_2O_2S = {N(C_7H_7) \atop NH_2.}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Chloressigsäure, Rhodanammonium und p-Toluidin mit absolutem Alkohol (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 21). $C_2H_3ClO_2 + NH_4.CNS + C_7H_7.NH_2 = C_{10}H_{12}N_2O_2S + NH_4Cl$. — Rhombische, platte Säulen. Schmelzp.: 176—182°. Wird von Essigsäureanhydrid und Brom nicht angegriffen.

12. **p-Tolylsenföl** $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Aus Ditolylthiocarbamid und P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 1, 173). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Tolylthioharnstoff mit 4—5 Thln. verd. Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4 auf 5 Thle. H_2O) auf 160° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237°.

13. **p-Tolylthiourethan** $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7N.C(SH)OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tolylsenföl mit 4 Thln. absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 87°. Löslich in kalten, verdünnten Alkalien und in warmem Barytwasser und daraus durch Säuren fällbar. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Tolylthiourethan mit ammoniakalischer Silberlösung als weifser Niederschlag erhalten.

Methyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Flüssig. Siedet oberhalb 250° nicht ganz unzersetzt (L., N.).

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (Abscheidung von Mercaptan) oberhalb 250°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 150°, unter Abscheidung von Mercaptan. Wird von verdünnter Schwefelsäure (von 30—40%) bei 180° in p-Toluidin und Thiokohlensäureester $OC_2H_5.CO.SC_2H_5$ gespalten.

14. p-**Tolylsenfölglykolid** $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7N : C\langle{S.CH_2 \atop O.CO}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Kleine Blättchen oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in p-Toluidin, CO_2 und Thioglykolsäure.

Cyantoluidin $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2)_2.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 66, 144). — Verhalten gegen Säuren: SELL, *A.* 126, 165.

p-Tolylamidine. 1. **Aethenyltolylamidin** $C_9H_{12}N_2 = CH_3.C(NH).(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Acetonitril und salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Dünne prismatische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95,5—96°. Leicht

lich in Aether, C_6H_6, Alkohol, wenig in Ligroïn. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{12}N_2$. $C_2H_2O_4$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen.

2. **Aethenylphenyltolylamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7).(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Imidchlorid $CH_3.CCl:NC_7H_7$ (aus Acettoluid und PCl_5 erhalten) und Anilin (FASSBENDER, *B.* 8, 1214). — Nadeln. Schmelzp.: 86—88°.

3. **Aethenylditolylamidin** $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7)(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von p-Toluidin und Essigsäure mit PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415); aus dem Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_7H_7)$ und p-Toluidin (FASSBENDER, *B.* 8, 1214); aus Acetonitril und salzsaurem Toluidin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 364). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121—121,5° (B.). — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Tolyltriamine. **Ditolylguanidin** $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in geschmolzenes p-Toluidin (WILSON, *A.* 77, 218); beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid, in Gegenwart von Ammoniak (HOFMANN, *B.* 7, 139). Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Knallquecksilber, neben Tolylharnstoff (STEINER, *B.* 8, 519). — *Darstellung.* Man verfährt nach WILSON und wäscht das Produkt mit Ligroïn (A. PERKIN, *Soc.* 37, 696). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 168° (H.). Liefert mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) ein Dinitroderivat und mit Alkohol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Dinitroditolylharnstoff. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{15}H_{17}N_3.(CN)_2 = NH.C\langle{N.C_7H_7.C:NH \atop N.C_7H_7.C:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (LANDGREBE, *B.* 10, 1587). — Prismen (aus Aether). Zersetzt sich bei 70—80° und beim Kochen mit Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

Dinitroditolylguanidin $C_{15}H_{15}N_5O_4 = CH_3(C_7H_6.NO_2)_2N_3$. *Darstellung.* Man trägt Ditolylguanidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, gießt die Lösung in Wasser, filtrirt die Harze ab und fällt das Filtrat mit NH_3. Der Niederschlag wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt (A. PERKIN, *Soc.* 37, 697). — Kleine, orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. — $C_{15}H_{15}N_5O_4$. HNO_3. Blassstrohgelbe, flache Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und in verdünnter Salpetersäure.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\langle{N(C_7H_7).CO \atop N(C_7H_7).CO}$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (LANDGREBE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in NH_3, Ditolylparabansäure und β-Tritolylguanidincyanid.

p-**Phenylditolylguanidincyanid** $C_{22}H_{21}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen der alkoholischen Lösungen von Ditolylguanidincyanid und salzsaurem Anilin. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich rothe Nadeln des Salzes $C_{22}H_{21}N_5.HCl$ aus (LANDGREBE, *B.* 11, 975). — Die freie Base krystallisirt in gelben Nadeln. Schmilzt unter Verlust von Krystallwasser bei 110—115°. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Ditolylparabansäure über.

Diphenyltolylguanidin $C_{20}H_{19}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Bleioxyd, in Gegenwart von p-Toluidin (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Nadeln.

Tritolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ditolylthioharnstoff $CS(NH.C_7H_7)_2$ mit Kupfer (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 610) oder mit Sublimat (BUFF, *B.* 2, 499) oder beim Behandeln desselben, in alkoholischer Lösung, in Gegenwart von p-Toluidin mit PbO (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Lange Nadeln (aus Ligroïn) oder trikline Prismen. Schmelzp.: 123° (M., W.). Löslich in 13,5 Thln. Alkohol von 0°. Kaum löslich in siedendem Wasser. — $C_{22}H_{23}N_3.HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in 170 Thln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Löslich in 2200 Thln. Wasser von 0°. — $C_{22}H_{23}N_3.HNO_3$. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 0°. — $(C_{22}H_{23}N_3)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Cyanid $C_{22}H_{23}N_3.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Salzsäure scheidet sich, neben Ditolylparabansäure, salzsaures Tritolylguanidincyanid harzartig ab. Mit Alkohol in Berührung, wird das Harz krystallinisch (LANDGREBE, *B.* 11, 976). — Das freie Cyanid krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmelzp.: 184°. Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol und Salzsäure geht es in Ditolylparabansäure über. — Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen, braunen Nadeln.

p-Toluidin und Aldehyde.

Diäthylidenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Er-

wärmen von Aldehyd mit p-Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 94). — Warzige Krystalle. Schmelzp.: gegen 60°. Bildet mit starken Säuren rothe Salze, welchen durch viel Wasser alle Säure entzogen wird. — $(C_{18}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Chloral und p-Toluidin. 1. Trichloräthylidenditolyldiamin $C_{16}H_{17}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(N.C_7H_7.H)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von p-Toluidin und Chloral (WALLACH, *A.* 173, 278). — Grofse Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

2. Trichloräthylidenäthoxyltoluidin $C_{11}H_{14}Cl_3NO = CCl_3.CH(OC_2H_5).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht wenn eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt, meist neben Trichloräthylidenditolyldiamin (WALLACH). Letzteres geht beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol zum Theil in das Aethoxylderivat über. — Sehr grofse Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beständiger als die erstere Verbindung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Säuren scheiden p-Toluidin ab.

Diallylidenditolyldiamin $C_{20}H_{22}N_2 = (CH_2:CH.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 96). — Terpentinähnliche, leicht schmelzbare Masse von schwach basischen Eigenschaften. — $(C_{20}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diönanthylidenditolylamin $C_{28}H_{42}N_2 = (C_7H_{14})_2.(N.C_7H_7)_2$ (?). Oelig; ohne alle basischen Eigenschaften (SCHIFF).

Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Darstellung.* 12 Thle. salzsaures Toluidin und 9 Thle. Toluidin werden in 150 Thln. heifsem Weingeist gelöst und die Lösung von 8 Thln. Furfurol in 150 Thln. Weingeist zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfurtoluidin, das man mit NH_3 zerlegt (STENHOUSE, *A.* 156, 203). — Braun, amorph. Löslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HNO_3$. Tief purpurfarbene Nadeln.

Toluidinderivate von unbekannter Constitution.

Chlortoluidin C_7H_8ClN. *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirtem (rohem) Chlortoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 206). — Tafeln. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 241°.

$C_7H_8ClN.HCl$. Blättchen. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,014 Thle. Salz.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = (CH_3:NH_2:Br:Br = 1:2:4:5)$(?). Aus (a-)o-Dibromtoluol $(CH_3:Br:Br = 1:3:4)$ durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEVSKY, *A.* 168, 184). — Blättchen. Schmelzp.: 85° (W.); 96,8—98° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. 1. Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. Die Säure wird nitrirt, die Bromnitrotoluolsulfonsäure reducirt und die Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom versetzt (SCHÄFER, *A.* 174, 362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

2. Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitriren, darauf Reduciren und Behandeln der p-Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom (SCHÄFER). — Gelbe Schüppchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 72°.

2. **Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril $C_6H_5.CN$ (MENDIUS, *A.* 121, 144), oder von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 102) mit Zink und Salzsäure. Aus Benzylchlorid und alkoholischem Ammoniak, neben Di- und Tribenzylamin (CANNIZZARO, *A.* 134, 128); beim Zerlegen von Benzylcyanat mit Kali (CANNIZZARO). — *Darstellung.* 1) Aus Benzylchlorid. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entsteht nur wenig Benzylamin, sondern hauptsächlich Di- und Tribenzylamin in wechselnden Mengen, aber keine Ammoniumbase. Das Tetrabenzyliumhydrat $N(C_7H_7)_4(OH)$ und seine Salze sind bisher noch nicht rein (vrgl. S. 950) dargestellt. — 1 Vol. Benzylchlorid und 2 Vol. alkoholischen Ammoniak (absol. Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt) werden 24 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Vom Röhreninhalt destillirt man den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrit, löst das Ausgeschiedene in heifsem Alkohol und versetzt mit Salzsäure. Erst krystallisirt salzsaures Tribenzylamin, dann salzsaures Dibenzylamin und zuletzt salzsaures Benzylamin. Das wässrige Filtrat von der Fällung der Basen hält etwas Benzylamin. Salzsaures Tribenzylamin trennt man vom Dibenzylaminsalz durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin das Tribenzylaminsalz kaum löslich ist, das Dibenzylaminsalz aber ziemlich leicht (LIMPRICHT, *A.* 144, 305; vrgl. CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 24). Augenscheinlich dürfte es zweckmäfsiger sein die Basen durch Behandeln mit Chloracetyl zu trennen, oder durch Oxaläther (s. Basen der Fettreihe). — 2) Aus Benzylcyanat. Man zerlegt Benzylcyanat mit Kali und befreit das Benzylamin durch Lösen in Wasser vom beigemengten Di- und Tribenzylamin. Oder man behandelt das rohe Benzylamin mit warmer Salzsäure, wobei salzsaures Tribenzylamin

zurückbleibt. Aus der Lösung krystallisirt zuerst noch salzsaures Dibenzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 692; vrgl. LETTS, *B.* 5, 90). — 3) Man zerlegt Benzylacetamid mit alkoholischem Kali (RUDOLPH, *B.* 12, 1297).

Benzylamin ist flüssig. Siedep.: 183° (cor.) (LIMPRICHT); 185° (RUDOLPH). Spec. Gew. = 0,990 bei 14°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge abgeschieden. Reagirt stark alkalisch. Raucht bei Berührung mit Salzsäure. Zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Verbindet sich direkt mit Cyan (s. S. 951). — Die Salze (LIMPRICHT) sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 240° (SPICA, *B.* 10, 889). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (MENDIUS). — $C_7H_9N.HBr$.

Substitutionsprodukte des Benzylamins.

Chlorbenzylamin $C_7H_8ClN = C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Chlorbenzylchlorid (aus rohem Chlortoluol bereitet) mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniaks auf 100° entsteht wesentlich gechlortes Dibenzylamin (in 4 isomeren Formen) und daneben gechlortes Benzylamin und gechlortes Tribenzylamin. Man destillirt den Röhreninhalt aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es scheiden sich die gechlorten Basen ab, welche man in Alkohol löst und mit Salzsäure versetzt. Erst krystallisirt salzsaures Chlor-o-Dibenzylamin, dann Tribenzylaminsalz und zuletzt Monobenzylaminsalz (BERLIN, *A.* 151, 137). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether nicht in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an.

$C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wenig in Eisessig Schmelzp.: 197° (B.); 239—241° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 95). — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8ClN.HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. In Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz (J., F.). — Das Carbonat krystallisirt in Tafeln; Schmelzp.: 114—115° (J., F.).

o-Brombenzylamin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.CH_2.NH_2$. Oel (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 317). Unlölich in Wasser, löslich in Aether; zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmelzp.: 208°. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Das Carbonat schmilzt bei 95°. Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

p-Jodbenzylamin $C_7H_8JN = C_6H_4J.CH_2.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (JACKSON, MABERY, *Am.* 2, 257). — Flüssig. Absorbirt CO_2 aus der Luft und bildet ein bei 113° schmelzendes, krystallinisches Carbonat. — Das salzsaure Salz bildet weifse Nadeln, die bei 240° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$.

Alkylderivate des Benzylamins.

Diäthylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzylaminjodür, beim Erhitzen von Benzylamin mit Jodäthyl auf 130° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 47) oder aus Benzylchlorid und Diäthylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 10, 310). — Flüssig. Siedep.: 211—212° (cor.).

Triäthylbenzylamin $C_7H_7.N(C_2H_5)_3.(OH)$. *Bildung.* Das Jodid $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Diäthylbenzylamin und Jodäthyl bei 100° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 45; V. MEYER, *B.* 10, 310). Es bildet grofse Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser und entwickelt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Benzyljodid. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in Benzyljodid und Triäthylamin. Mit alkoholischer Jodlösung versetzt, scheidet es schwarzblaue, metallisch-glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 435) Prismen des Superjodids $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J_3$ aus, die bei 87° schmelzen (L.). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylchlorid verbindet sich direkt mit Triäthylamin zu $C_7H_7.N(C_2H_5)_3Cl$. Das aus dem Chlorid dargestellte Jodid $N(C_2H_5)_3.C_7H_7.J$ hält LADENBURG (*B.* 10, 561, 1152, 1634) für verschieden von dem aus Diäthylamin bereiteten Jodid, weil es beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Benzyljodid und jodwasserstoffsaures Triäthylamin zerfällt. Doch geht das Jodid (aus $C_7H_7.Cl$ und $N(C_2H_5)_3$ sehr leicht (schon bei kurzem Stehen in der Kälte) in das obige Jodür (aus Benzylamin und $C_2H_5.J$) über. Die aus beiden Jodiden erhaltenen Supperjodide sind identisch, und auch die Pikrate sind sehr analog. V. MEYER (*B.* 10, 309, 964) erklärt deshalb die von L. beobachteten Unterschiede im Verhalten beider Jodide durch die Gegenwart fremder Beimengungen.

Glyoxalinbenzylchlorid $C_{17}H_{17}N_2Cl = C_3H_2(C_7H_7)N_2.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von Glyoxalin $C_3H_4N_2$ mit Benzylchlorid (WYSS, *B.* 10, 1368). — $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser.

Benzylanilin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzyl-

chlorid mit Anilin auf 160° (FLEISCHER, *A.* 138, 225); aus Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Vierseitige Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 32°. Siedep.: 200—220° bei 50 mm. Die Salze verlieren beim Behandeln mit Wasser einen Theil der Säure. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 197° (B., T.). — $C_{13}H_{13}N.CdCl_2$. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Schmelzp.: 155°. — $(C_{13}H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Phenylnitrobenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_7H_6(NO_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Nitrobenzylchlorid und Anilin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1062). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Blättchen. Wird von Wasser in HCl und die freie Base zerlegt.

Dimethylphenylbenzylamin $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Das Chlorid $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).Cl + H_2O$ erhält man aus Dimethylanilin und Benzylchlorid, in der Kälte (MICHLER, GRADMANN, *B.* 10, 2079). — Das Chlorid bildet Tafeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es zerfällt bei der trocknen Destillation in Benzylchlorid und Dimethylanilin. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Wird es im Rohr auf 220—230° erhitzt, so erfolgt eine molekulare Umwandlung. Es entstehen die Salze mehrerer (tertiärer) Basen, von denen das Hauptprodukt bei 335° siedet. — Silberoxyd wirkt auf das Chlorid nicht ein. Aber mit Silbersulfat erfolgt Umsetzung und Bildung des Sulfates der Base. Die freie Base $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt. Sie ist syrupförmig, stark alkalisch und zerfällt bei der Destillation in Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_7H_7.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Thiobenzodiphenylamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86,5—87° (95° WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1196). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsensäure bronzefarbige, mikroskopische Krystalle des salzsauren Salzes einer Base (MELDOLA, *B.* 14, 1385). Dieses Salz wird als grüner Farbstoff (VIRIDIN) verwendet.

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak (s. Benzylamin). Bei der Oxydation von Tribenzylamin mit Brom oder Jod und Wasser (LIMPRICHT, *A.* 144, 313). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,033 bei 14°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zieht an der Luft keine CO_2 an. Zerfällt bei langsamer Destillation in NH_3, Stilben $C_{14}H_{12}$, Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ und nicht flüchtige Basen $C_{28}H_{27}N$, $C_{21}H_{21}N_3$ (BRUNNER, *A.* 151, 133). — Chlor in die wässrige Lösung von Dibenzylamin geleitet, erzeugt Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$. Beim Erhitzen mit Wasser und Jod auf 140° entstehen Bittermandelöl und Benzylamin. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Dünne Blätter. Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Im trocknen Salzsäurestrome auf 260° erhitzt, zerfällt es in Benzylchlorid und salzsaures Benzylamin. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{14}H_{15}N.HBr$. Schmelzp.: 276°. — $C_{14}H_{15}N.HJ$. Schmelzp.: 224°. — $C_{14}H_{15}N.HNO_3$ Nadeln oder Prismen. Schwerer löslich als die anderen Salze. Schmelzp.: 186°.

Nitrosodibenzylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_7H_7)_2.N(NO)$. *Bildung.* Beim Kochen einer conc. alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit $^1/_3$ Vol. roher Salpetersäure (ROHDE, *A.* 151, 366). $(C_7H_7)_3N + HNO_3 = (C_7H_7)_2N(NO) + C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ H_2O$. — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird von Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure in Dibenzylamin übergeführt; ebenso durch Salzsäure. Brom erzeugt Bromdibenzylamin.

Dichlordibenzylamin $C_{14}H_{13}Cl_2N = (C_7H_6Cl)_2.NH$. *Bildung.* Entsteht in 4 Modifikationen beim Erhitzen von rohem Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 141). — Die freien Basen sind nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Oele, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 94) entsteht bei Anwendung von reinem p-Chlorbenzylchlorid nur ein Dichlordibenzylamin, nämlich BERLIN's α-Modifikation. Die β- und γ-Modifikation verdanken ihren Ursprung offenbar einem Gehalt des p-Chlorbenzylchlorids an o-Chlorbenzylchlorid u. s. w.

1. α-Base. Krystalle. Schmelzp.: 29°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 288—289°. In Wasser und Weingeist sehr schwer löslich. — $(C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 283—290°. In Wasser schwer löslich.

2. β-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225—228°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Schmelzp.: 224°, wird bei 230° wieder fest. Viel leichter löslich als das α-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 215°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 204°.

3. γ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 218—220°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln.

Schmelzp.: 210—212°. In Wasser leichter löslich als das β-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 187°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 193°.

4. δ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 221—222°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Ist das am leichtesten lösliche Bromid. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 216—218°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 177—179°.

Dibromdibenzylamine $C_{14}H_{13}Br_2N = (C_7H_6Br)_2NH$. 1. Di-o-Brombenzylamin. Rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 36° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 318). — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Schmelzp.: 166°. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. Di-p-(?)Brombenzylamin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosodibenzylamin (ROHDE, *A.* 151, 370). — Die Base wurde nicht frei von Benzylbrombenzylamin $(C_7H_7)(C_7H_6Br)NH$ erhalten.

Di-p-Joddibenzylamin $C_{14}H_{13}J_2N = (C_7H_6J)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben Tri-p-Jodtribenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 58). — Nadeln. Schmelzp.: 76°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (Trennung von Tri-p-Jodtribenzylamin). Leicht löslich in Aether und CS_2. — Das salzsaure Salz ist fast unlöslich in Wasser. — $(C_{14}H_{13}J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Di-p-Nitrodibenzylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = [C_7H_6(NO_2)]_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100°, neben Trinitrotribenzylamin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit verdünnter Salzsäure, in der Hitze, bleibt das Nitrotribenzylamin ungelöst. — Grofse, gelbliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heifsem Alkohol.

$C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$. Gelbliche Säulen. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Isomeres Dinitrodibenzylamin. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Di-p-Nitrodibenzylamins krystallisirt eine kleine Menge eines isomeren Salzes $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$ in Warzen. Es schmilzt bei etwa 173° und löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Die freie Base schmilzt über 100°.

Aethyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_7H_7)_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (LIMPRICHT, *A.* 144, 315). — Oel. — $C_{16}H_{19}N.HCl$.

Diäthyldibenzylamin. Das Jodür $(C_7H_7)_2N(C_2H_5)_2J$ entsteht sehr leicht aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid (V. MEYER, *B.* 10, 314). Es krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Spiefsen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Entwickelt beim Destilliren mit conc. HJ Benzyljodid.

Dibenzyltoluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2N(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Toluidin (CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 80). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 54,5—55°. Etwas löslich in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz, werden von Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = N(C_6H_4.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak, (s. Benzylamin). — Grofse Blätter (aus Alkohol); monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1878, 476). Schmelzp.: 91,3°. (CANNIZZARO, *J.* 1856, 582). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Zerfällt beim langsamen Destilliren gröfstentheils und zwar unter Abscheidung von Toluol. Beim Destilliren mit Bromwasser entstehen Bittermandelöl und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Ebenso wirkt ein Gemenge von Jod und Wasser bei 120° (LIMPRICHT). — Beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 180° werden Benzylchlorid und Salmiak gebildet (LAUTH, *B.* 6, 678).

Salze: PANEBIANCO. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Hexagonale Krystalle (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird von Wasser nicht zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 250° in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin. Beim Erhitzen für sich entweicht hauptsächlich Toluol (ROHDE, *A.* 151, 366). — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (P.). — $C_{21}H_{21}N.HBr$. Schmelzp.: 208° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 309). — Gelb, amorph. Unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bittermandelöl, HBr und Dibenzylamin. — $C_{21}H_{21}N.HJ$. Schmelzp.: 128°. — $C_{21}H_{21}N.HNO_3$. Rhombische Krystalle; schmilzt bei 120° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (P.). Zerfällt bei 220—240° in Wasser, Toluol, Nitrotoluol, Bittermandelöl und Dibenzylamin. Beim Destilliren von Tribenzylamin mit Weingeist und Salpetersäure, entsteht Nitrosodibenzylamin (ROHDE). — Das Sulfat bildet monokline Krystalle. Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.). — $(C_{21}H_{22}N).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle. Schmelzp.: 110°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Tri-p-Chlortribenzylamin $C_{21}H_{18}Cl_3N = (C_7H_6Cl)_3N$. *Bildung*. Beim Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 139). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (B.); 78,5° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 92). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, weniger in Eisessig. Zerfällt bei der Destillation mit Bromwasser in Dibenzylamin und Chlorbittermandelöl C_7H_5ClO.

$C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl + 2H_2O$. Große Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 170—175° (B.); 196° (J., F.). — $(C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl)_2.PtCl_4$ (J., F.).

Tribromtribenzylamine $C_{21}H_{18}Br_3N = (C_7H_6Br)_3N$. 1. Tri-o-Bromtribenzylamin. Schmelzp.: 121,5—122° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 319). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heißem und in Aether und Benzol. — $[(C_7H_6Br)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

2. Tri-p-Bromtribenzylamin. *Bildung*. Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak (JACKSON, LOWERY, *B.* 10, 1211). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_7H_6Br)_3N.HBr$. Schuppen. Schmelzp.: 270°. Unlöslich in Wasser, fast gar nicht in kochendem Alkohol, leicht in Aether.

Tri-p-Jodtribenzylamin $C_{21}H_{18}J_3N = (C_7H_6J)_3N$. *Bildung*. Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben dem in Alkohol löslicheren p-Dijoddibenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 57). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114,5°. Unlöslich in H_2O und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heißem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — $(C_{21}H_{18}J_3N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tri-p-Nitrotribenzylamin $C_{21}H_{18}N_4O_6 = [C_7H_6(NO_2)]_3N$. *Bildung*. Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Wird von dem gleichzeitig entstandenen Nitrotribenzylamin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure befreit. — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in heißem Weingeist, unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Methyltribenzylaminmethylsulfat $C_{23}H_{27}NSO_4 = N(CH_3)(C_7H_7)_3.CH_3SO_4$ entsteht beim Erhitzen von Methylsulfat mit Benzol und Tribenzylamin auf 100° (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1703). Es krystallisirt in Prismen oder Schuppen. — $[N(C_{22}H_{24}).Cl]_2PtCl_4$. Lichtgelbe, höchst schwerlösliche Fällung.

Aethyltribenzylaminjodid $(C_7H_7)_3NJ$ entsteht aus Tribenzylamin und Jodäthyl bei 100° (VASCA, *B.* 7, 82). — Krystalle, löslich in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit Silberoxyd in Tribenzylamin und C_2H_5J.

Tetrabenzylamin (?). Bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin hinterbleibt ein nicht flüchtiges Gemenge zweier Basen. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, so krystallisirt zunächst ein Salz $C_{28}H_{28}NCl$ in concentrisch gruppirten, quadratischen Säulen, das bei 230° schmilzt. Vielleicht ist es $(C_7H_7)_4.NCl$. — Aus der Mutterlauge werden kleine Warzen $C_{21}H_{21}N_3.HCl$ erhalten, die bei 162—163° schmelzen (BRUNNER, *A.* 151, 136).

Säurederivate des Benzylamins.

Benzylacetamid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. *Bildung*. Bei anhaltendem Kochen von Benzylamin mit Eisessig (STRAKOSCH, *B.* 5, 697). — *Darstellung*. Aus Benzylchlorid und 2 Mol. Acetamid (RUDOLPH, *B.* 12, 1297). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 30°; siedet über 250° (ST.). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 300° (R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in Ligroïn (R.). Sehr beständig; wird von wässerigen Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in Benzylamin (Darstellung desselben) und Essigsäure. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat, aus dem die Acetylgruppe sich nicht entfernen liefs.

Dibenzyloxamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung*. Beim Kochen von Oxalester mit Benzylamin; beim Kochen von Benzylamincyanid mit Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Benzylurethan (Carbaminsäurebenzylester) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (CAMPISI, AMATO, *J.* 1871, 732); aus Benzylalkohol und Cyanurchlorid (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Große Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 86° (CANNIZZARO). Sehr leicht löslich in Alkohol, mäßig in Aether, wenig in heißem Wasser.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Kaliumcyanat (CANNIZZARO, *B.* 4, 412); aus Benzylisocyanat und alkoholischem Ammoniak (LETTS, *B.* 5, 91). Aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—147,5° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 200° in NH_3 und s-Dibenzylharnstoff.

Phenylbenzylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Benzylcyanat und Anilin (LETTS, *B.* 5, 93). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$. 1. Symmetrischer s-$CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Kaliumcyanat oder Benzylchlorid und Harnstoff (CANNIZZARO); aus Benzylcyanat und Wasser im Rohr bei 100° (LETTS); beim Erhitzen von Benzylharnstoff (CANNIZZARO). Aus Benzylalkohol und salpetersaurem Harnstoff bei 100° (CAMPISI, AMATO, *B.* 4, 412). — Nadeln. Schmelzp.: 167° (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt ein Platindoppelsalz, verbindet sich aber nicht mit HCl oder HNO_3.

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CO.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Benzylisocyanat $C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Silbercyanat und Benzylchlorid, neben Benzylcyanurat (LETTS, *B.* 5, 91; STRAKOSCH, *B.* 5, 692). — *Darstellung.* Aus Benzylbromid und Silbercyanat (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 46). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Wandelt sich rasch in Benzylcyanurat um. Verhält sich gegen Wasser und Alkalien wie die Isocyanate der Fettalkohole.

Benzylcyanurat $(C_7H_7N.CO)_3$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat (LETTS). Entsteht auch aus Benzylalkohol und festem Chlorcyan, neben carbaminsaurem Benzylester und Dibenzylharnstoff (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (L.). Siedet über 320°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Giebt beim Schmelzen mit Kali CO_2 und Benzylamin.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Schmelzp.: 101°. In Wasser sehr löslich.

Dibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$. 1. Symmetrischer s-$CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Benzylamin, CS_2 und Alkohol (STRAKOSCH, *B.* 5, 696). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Alkohol und HgO in s-Dibenzylharnstoff über.

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CS.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 82). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzylsenföl $C_7H_7N.CS$. *Bildung.* Man löst Benzylamin in CS_2 und behandelt die entstehende Verbindung $NH(C_7H_7).CS_2.NH_3(C_7H_7)$ (?) mit Alkohol und $HgCl_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 201). — Flüssig. Siedep.: 243°. Riecht nach Brunnenkresse. Schwerer als Wasser und darin unlöslich.

Benzylselenharnstoff $C_8H_{10}N_2Se = NH_2.CSe.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und alkoholischem Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Krystalle. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. Mit conc. Salzsäure tritt glatte Spaltung in Selen, Benzylamin und Blausäure ein.

a-Dibenzylselenharnstoff $C_{15}H_{16}N_2Se = NH_2.CSe.N(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Dünne Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt mit conc. HCl in Se, CNH und $NH(C_7H_7)_2$.

Cyanderivate des Benzylamins.

Benzylamincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_7H_7NH.C:NH \\ C_7H_7NH.\dot{C}:NH \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in kalte Benzylaminlösung (STRAKOSCH, *B.* 5, 693). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$ in Nadeln ab, die sich in Alkohol und Wasser lösen. Beim Erwärmen des Cyanids mit Alkohol und Salzsäure entstehen Benzyl- und Dibenzyloxamid.

Benzylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_7H_7.NH.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Platten (aus Aether). Schmelzp.: 33°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Benzylharnstoff über. Wandelt sich beim Aufbewahren in **Tribenzylmelamin** $(C_7H_7.NH.CN)_3$ um, das aus Alkohol in Blättern krystallisirt und viel höher als Benzylcyanamid schmilzt. — Salzsaures Tribenzylmelamin $C_{24}H_{24}N_6.2HCl$ krystallisirt in Nadeln und löst sich schwer in Wasser, leichter in Salzsäure und Alkohol.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_7H_7)_2N.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Große Blätter. Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin mit einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanamid oder beim Einleiten von trocknem Chlorcyan in trocknes Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 695). — Blätter oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $C_{15}H_{17}N_3.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

3. Basen $C_8H_{11}N$.

1. **Xylidine** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$. a. o-Xylidin. *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirtem o-Xylol (WROBLEVSKY, *A.* 207, 97). — *Darstellung.* Man nitrirt, durch Digeriren mit verd. Salpetersäure von p-Xylol befreites, Theerölxylol, reducirt und kocht das erhaltene Xylidin mit Essigsäure. Das Produkt wird destillirt und das unter 310° Siedende gesondert aufgefangen. (Ueber 320° geht das Acetylderivat von m-Xylidin über). Man zerlegt es durch Kochen mit Natron. — Flüssig. Siedep.: 215°. Bleibt bei — 20° flüssig. Spec. Gew. = 0,9942 bei 20°. Die Salze krystallisiren sehr schön. — $C_8H_{11}N.HCl + {}^1/_2H_2O$. Grofse Tafeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Grofse Tafeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,70 Thle. Salz. — $C_8H_{11}N.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Grofse Tafeln. — Dioxalat $C_8H_{11}N.C_2H_2O_4$. Lange, dicke, prismatische Nadeln.

Acetxylid $C_8H_{10}(C_2H_3O)N$. Tafeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure; nicht schwer löslich in Wasser.

b. Unsymmetrisches m-Xylidin $(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Reduciren von a-Nitro-m-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (DEUMELANDT, *A.* 144, 273); aus Dinitro-m-Xylol durch Ueberführung in a-Nitroxylol und Reduktion des Letzteren (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, *B.* 9, 1295). Beim Glühen von o-Amidomesitylensäure $(CH_3:CH_3:NH_2:CO_2H = 1:3:4:5)$ mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 177). — Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 0,9184 bei 25° (H.). — $C_8H_{11}N.HCl$. Monokline Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich (SCHMITZ). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{15}N.HNO_3$. Rhombische Tafeln. — Vom oxalsauren Salze lösen 100 Thle. Wasser bei 18° 3,319 Thle.

Derivate: HOFMANN.

Chlorxylidin $C_8H_{10}ClN$ (?). *Bildung.* Aus a-Nitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben Xylidin (TAWIDAROW, *Z.* 1870, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 89°.

Bromxylidin $C_8H_{10}BrN(CH_3:CH_3:NH_2:Br = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid (GENZ, *B.* 3, 225). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromxylol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215).

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid (GENZ).

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N(CH_3:CH_3:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Acetxylid (HOFMANN). Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit conc. HCl. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 69° (H.); 76° (WROBLEVSKY, *A.* 207, 94). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Nitroxylol (WROBLEVSKY). Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibromacetxylid $C_{10}H_{11}Br_2NO = C_8H_7Br_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Acetxylid und 2 Mol. Brom (GENZ, *B.* 3, 226). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_8(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man trägt Acetxylid in eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein (HOFMANN). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173° (H.); 180° (WROBLEVSKY, *A.* 207, 93).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Xylidin auf 200—220° (GENZ, *B.* 3, 227). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 204°. Unlöslich in Alkohol.

Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. *Bildung.* Aus Xylidinsulfat und

Kaliumcyanat (GENZ), — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser.

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Xylidin (GENZ). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ u. s. w.

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Aus Xylidin und CS_2 (HOFMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

Xylylsenföl $CS.N.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Dixylylthioharnstoff und P_2O_5 (HOFMANN). — Krystalle.

Dixylylguanidin $C_{17}H_{21}N_3 = NH.C(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von a-Dixylylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (HOFMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. Unlöslich in Wasser.

c. Symmetrisches m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von symmetrischem Nitro-m-Xylol (WROBLEVSKY, *A.* 207, 95). — Flüssig. Siedep.: 220—221° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9935 bei 0°. — $C_8H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 4,66 Thle. Salz. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Grofse, flache Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 144,5°.

d. Benachbartes m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:2$). *Bildung.* Bei der Destillation von p-Amidomesitylensäure ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : CO_2H = 1:2:3:5$) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 179). — Siedep.: 216° (i. D.). — $C_8H_{11}N.HCl$. Grofse, tafelförmige, dünne, monokline Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

e. p-Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:4:3$). *Bildung.* Beim Reduciren von Nitro-p-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (SCHAUMANN, *B.* 11, 1537). — Flüssig. Siedep.: 220—221°. — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Blätter. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Flache Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$.

Chlor-p-Xylidin $C_8H_{10}ClN = C_6H_2Cl(CH_3)_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben p-Xylidin (JANNASCH, *A.* 176, 55). Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_8H_{10}ClN.HCl + H_2O$. Zollange Nadeln. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in grofsen rhomboëdrischen Tafeln. — $(C_8H_{10}ClN)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Viel schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_8H_{10}ClN)_2.C_2H_2O_4$. Rhombische Tafeln. Schwerer löslich als das Sulfat.

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dinitro-p-Xylol (Schmelzp.: 123,5°) mit NH_3 und H_2S (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 22). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — $C_8H_{10}(NO_2)N.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Aus β-Dinitro-p-Xylol konnte kein Nitroxylidin erhalten werden.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 138—139°. Trägt man es in eine kalte Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein, so entsteht

Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_8(NO_2).NH(C_2H_3O)$. Gelbliche, moosartige Vegetation (aus Wasser). Schmelzp.: 192° (SCHAUMANN, *A.* 11, 1538).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf 125—130° (SCHAUMANN). — Flache Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Xylidinderivate unbekannter Constitution. — $2C_8H_{11}N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 82).

Nitroxylidin $C_8H_{10}(NO_2)N(CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4:2$ oder 6). *Bildung.* Durch partielle Reduktion von Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 18). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 123°. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitro-m-Xylol. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

Dinitroxylidin $C_8H_9(NO_2)_2N$. 1. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitroxylol (Schmelzp.: 177°) mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 165; vrgl. *A.* 133, 45; 144, 277; 147, 24). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Das salzsaure Salz verliert schon an der Luft alle Säure.

2. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylxylidin mit Salpetersäure (KRELL, *B.* 5, 879). — Gelbliche, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 105°.

Trinitroxylidin $C_8H_8(NO_2)_3N$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dimethylxylidin mit rauchender Salpetersäure (KRELL). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 115°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = C_8H_9.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Dimethylanilin auf 220—230°, neben Dimethyltoluidin und wenig Dimethylxylidin (HOFMANN, *B.* 5, 712).

Dimethylxylidine $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Aus Methylxylidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 712). — Flüssig. Siedep.: 196°. Spec. Gew. = 0,9293.

2. *Bildung.* Aus rohem Xylidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 714). — Flüssig. Siedep.: 203°. Verbindet sich leichter mit Jodmethyl als das erste Dimethylxylidin (Siedep.: 196°).

3. Nebenprodukt von der Darstellung des Methylanilins (SESEMANN, *B.* 6, 446). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Giebt mit Bromäthyl ein durch Alkalien nicht zersetzbares Bromid $C_8H_9.N(CH_3)_2.C_2H_5.Br$.

Trimethylxylidin. Das Jodür $C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht aus Dimethylxylidin und Jodmethyl (HOFMANN).

Phenylxylidin $C_{14}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Xylidin auf 280—300° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 69). — Schmelzp.: 52°. Siedep.: 278—282° bei 485 mm.

Tolylxylidin $C_{15}H_{17}N = C_8H_9.NH(C_7H_7)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70°. Siedep.: 298—302° bei 487 mm (GIRARD, VOGT).

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylidin mit salzsaurem Xylidin auf 280—300° wurden zwei Dixylylamine erhalten, die den gleichen Siedepunkt (305—315°) zeigten, und von denen das eine flüssig war, das andere krystallisirte und bei 162° schmolz (VOGT, GIRARD).

Xylylcarbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_3 = NH(C_8H_9).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Xylidin (HOFMANN, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 56°. Giebt beim Destilliren mit P_2O_5:

Xylylisocyanat $CO.N.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 200°.

Xylidin und Chloral verbinden sich zu $C_{18}H_{21}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_8H_9)_2$ (WALLACH, *A.* 173, 283). Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

2. **Amidoäthylbenzole** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. a. o-Amidoäthylbenzol. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 108). — Flüssig. Siedep.: 210—211°. Spec. Gew. = 0,983 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HNO_3$.

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Siedep.: 304—305°. In Wasser leichter löslich als die p-Verbindung.

b. p-Amidoäthylbenzol. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG); beim Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300—330° (HOFMANN, *B.* 7, 527). — Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,975 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HCl$. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. — Das charakteristische Sulfat ist schwer löslich.

Trimethylamidoäthylbenzoljodid $C_{11}H_{18}NJ = C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoäthylbenzol mit Jodmethyl (HOFMANN).

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 94°. Siedep.: 315—317°.

3. **Tolylmethylamin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. a. m-Tolylmethylamin(?). *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tritolylmethylamin, beim Erhitzen von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ (S. 819) mit alkoholischem Ammoniak auf 116° (PIEPER, *A.* 151, 129). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt (ins Filtrat geht nur ein Theil des Tritolylmethylamins über) und das Ungelöste mit Wasser übergossen, wobei Tritolylmethylamin zurückbleibt, während Mono- und Ditolylmethylamin, an HCl gebunden, in Lösung gehen. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt zuerst salzsaures Ditolylmethylamin. — Stark nach Häringslake riechendes Oel. Siedep.: 196°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Ditolylmethylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. Nach Häringslake riechendes Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zersetzt sich über 210°.

$(C_8H_9)_2NH.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_9)_2NH.HBr$. Schmelzp.: 195—196°.

Tritolylmethylamin $C_{24}H_{27}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_3N$. Oel. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Nicht flüchtig. Wird von Bromwasser in Toluylsäurealdehyd und Ditolylmethylamin zerlegt. — $(C_8H_9)_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 212°; 203—204° (JANASCH, *A.* 142, 303). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Zerfällt beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrome in Tolylchlorid und Ditolylmethylamin. — $(C_8H_9)_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 122° (JANASCH).

b. p-Tolylmethylamin. *Bildung.* Beim Behandeln p-Toluylthiamid $CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441).

4. **Phenyläthylamin** $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit Zink und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* 184, 304; SPICA, *J.* 1879, 440). Aus Amygdalin, Hydrocyanbenzaldehyd $2C_7H_6O.HCN$ (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1700) oder rohem Kirschlorbeeröl mit Zink und Salzsäure (FILETI, *B.* 12, 297). — Flüssig (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). Siedep.: 193° (SPICA). Ziemlich löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an. — Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Styrol C_8H_8, Salmiak und salzsaures Diphenyläthylamin $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH.HCl$ (F., P.).

$C_8H_{11}N.HCl$. Blätter oder Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 217° (F). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 79,5 Thle. Salz (F., P., *B.*, 12, 1700). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Das Carbonat schmilzt bei 87—88° (SPICA); 101—104° (F., P., *B.* 12, 1700).

Aethylphenyläthylamin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz $(C_8H_9.NH.C_2H_5).HBr$ scheidet sich auf Zusatz von Bromäthyl zu einer Lösung von Phenyläthylamin in $CHCl_3$ aus (BERNTHSEN). Es krystallisirt in großen Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das freie Aethylphenyläthylamin krystallisirt in Blättchen. — $(C_8H_9.NH.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenyläthylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. Prismen. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (SPICA, *J.* 1879, 441).

Diphenyläthylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Triphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *J.* 1879, 440). Das salzsaure Salz entsteht bei der trocknen Destillation von salzsaurem Phenyläthylamin. $2C_8H_9.NH_2.HCl = (C_8H_9)_2NH.HCl + NH_4Cl$ (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). — Flüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360°. Siedep.: 335—337° bei 603 mm (S.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 260° (S.); 265° (F., P.). Löslich in 100 Thln. Wasser von 14° (F., P., *B.* 12, 1700). — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb.

Diphenyläthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH_2.CO.N(C_8H_9)_2$. Prismen. Schmelzp.: 108—109° (SPICA).

Triphenyläthylamin $C_{24}H_{27}N = N(C_8H_9)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Diphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *J.* 1879, 440). Zur Trennung fällt man die alkoholische Lösung der salzsauren Salze aller 3 Basen fraktionnirt mit Aether. Erst fällt das Salz der sekundären und zuletzt das der tertiären Base aus. — Oel. In Wasser sehr wenig löslich. — $C_{24}H_{27}N.HCl$. Breite Nadeln; Schmelzp.: 137—138°.

4. **Basen** $C_9H_{13}N$.

1. **Mesidin** $(CH_3)_3C_6H_2.NH_2(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylen (FITTIG, STORER, *A.* 147, 3). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodür im Rohr auf 335° (HOFMANN, *B.* 5, 715; 8, 61). $C_6H_5N(CH_3)_3.J = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HJ$. — Flüssig. Siedep.: 229—230° (LADENBURG, *A.* 179, 172); 227° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Spec. Gew. = 0,9633 (HOFMANN). — Salze: FITTIG, STORER. — $C_9H_{13}N.HCl$. Säulen. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kaum löslich in heißem Wasser. — $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. Läſst sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren.

Nitromesidin $C_9H_{10}(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (MAULE, *A.* 71, 137); beim Nitriren von Acetylmesidin und Zerlegen des gebildeten Acetylnitromesidins mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150—160° (LADENBURG, *A.* 179, 165; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert. Giebt mit Aethylnitrit Nitromesitylen. — Salze: MAULE. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Farblose Nadeln. Verliert beim Behandeln mit Wasser Säure. — $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N_2O_2)_3PO_4$. Orangegelbe Blätter.

Dinitromesidin $C_9H_9(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 138); beim Behandeln von Acetylnitromesidin mit Salpeterschwefelsäure (LADENBURG, *A.* 179, 167). — Glänzende, gelbe

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—195°. So gut wie unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Dinitromesitylen. Verbindet sich mit starken Säuren (löst sich in conc. Salzsäure), die Salze werden aber durch Wasser sofort zersetzt.

Dimethylmesidin $C_{11}H_{17}N = C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Mesidin und Jodmethyl (HOFMANN, *B.* 5, 718; vergl. HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747). — Flüssig. Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,9076. Verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Jodmethyl. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylmesidin $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Breite Prismen (aus Alkohol). — Schmelzp.: 216—217°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (LADENBURG; BIEDERMANN, LEDOUX).

Acetylnitromesidin $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_{10}(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetylmesidin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, LEDOUX) oder beim Behandeln von Acetylmesidin mit reiner rauchender Salpetersäure, welche mit etwas gewöhnlicher Säure verdünnt ist (LADENBURG). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (L.); 186—188° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in rauchender Salzsäure und wird daraus nicht durch Wasser, sondern nur auf Zusatz von NH_3 ausgeschieden. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert.

Acetyldinitromesidin $C_{11}H_{13}N_3O_5 = C_9H_9(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst Acetylnitromesidin in einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und $1^1/_2$ Vol. conc. Schwefelsäure (LADENBURG). — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Löslich in 20 Thln. siedenden Alkohols. Wird von rauchender Salzsäure, bei 160° im Rohr, in Dinitromesidin und Essigsäure gespalten.

2. **Pseudocumidin** (Amido-a-Trimethylbenzol) $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2(CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Aus Nitropseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3.NO_2$ mit Zinn und Salzsäure (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 62°. $C_9H_{13}N.HCl$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Blättchen.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitro-Pseudocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 262). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Quadratische Tafeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3. **Cumidin** (Amidoisopropylbenzol) $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocumol $C_3H_7.C_6H_4(NO_2)$ (aus Cuminsäurecumol) (NICHOLSON, *A.* 65, 58). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu viereckigen Tafeln. Siedep.: 225°. Spec. Gew. = 0,9526. — $C_9H_{13}N.HCl$. — $C_9H_{13}N.HNO_3$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Wenig löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Alkohol, die Lösung scheidet nach einigem Stehen rothe Oeltropfen ab.

Cyanid $C_{20}H_{26}N_4 = (C_9H_{13}N)_2.(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Cumidin (HOFMANN, *A.* 66, 145). — Lange Nadeln. — Das salzsaure Salz des Cyanids ist in Wasser fast unlöslich.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *J.* 1847/48, 665). — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.
$C_9H_{12}N_2O_2.HCl + {}^1/_2H_2O$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Ein isomeres (?) **Cumidin** $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ entsteht, neben anderen Basen, beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747) oder von (käuflichem) salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Wird zur Darstellung eines Ponceau-Farbstoffes benutzt. — $[C_9H_{11}.N(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}N(CH_3)_3J$ (HOFMANN, MARTIUS.)

5. Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. **Cymidin** (Amido-p-Methylpropylbenzol) $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocymol mit Eisenfeile und Essigsäure (BARLOW, *A.* 98, 248). Da kein homogenes Nitrocymol verwendet wurde, so beziehen sich BARLOW's Angaben offenbar auf ein Gemenge zweier isomeren Basen. — Flüssig. Siedep.: 250°.
$C_{10}H_{15}N.HCl$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2. **Cumylamin** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tricumylamin, beim Erhitzen von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 141). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.*

2, 185). — Flüssig. Siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Zieht CO_2 an.

Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende, rhombische Blättchen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser (Cz.); ziemlich löslich in siedendem Wasser (R.); löslich in Alkohol.

Dimethylcumylamin $C_{12}H_{19}N = C_{10}H_{13}.N(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Aus Cumylamin (?) und Jodmethyl (Hofmann, Martius, *B.* 4, 747).

Dicumylamin $C_{20}H_{27}N = NH(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und alkoholischem Ammoniak (Rossi) (S. Cumylamin). Das Produkt der Einwirkung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt freies Tricumylamin ungelöst. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt zunächst salzsaures Dicumylamin, dann das löslichere salzsaure Cumylamin. — Dicumylamin ist flüssig. Siedet über 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Tricumylamin $C_{30}H_{39}N = (C_{10}H_{13})_3N$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und NH_3. (S. Dicumylamin). — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 81—82°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether. Reagirt nicht alkalisch. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, aber leicht in Alkohol. Das Platindoppelsalz ist eine zähe, schwer krystallisirende Substanz.

Cumylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat $C_{10}H_{13}.N.CO$ und Ammoniak (Raab, *B.* 8, 1151). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Phenylcumylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat und Anilin (Raab). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dicumylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylisocyanat und Cumylamin (Raab, *B.* 10, 52). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122°.

Cumylisocyanat $C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Chlorcumyl $C_{10}H_{13}.Cl$ (durch Behandeln von Cuminalkohol mit HCl bereitet) und Silbercyanat (Raab). — Wurde nicht frei von Cumylcyanurat erhalten.

Dicumylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylsenföl und Cumylamin oder aus Cumylamin, CS_2 und Alkohol (Raab, *B.* 10, 53). — Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Cumylsenföl $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{13}.N.CS$. *Bildung.* Man mengt 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. Cumylamin und behandelt das Produkt mit Sublimat (Raab). — Schwach, aber deutlich nach Senf riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—270°.

6. Basen $C_{11}H_{17}N$.

1. **Amidoamylbenzol** $C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Amylanilin auf 300—340° (Hofmann, *B.* 7, 529). $C_6H_5.NH(C_5H_{11}).HCl = C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Flüssig. Siedep.: 260—265°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trimethylamidoamylbenzoljodid $C_{14}H_{24}NJ = C_5H_{11}.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoamylbenzol mit Jodmethyl (Hofmann).

2. **Amidopentamethylbenzol** (?) $C_6(CH_3)_5.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$ auf 330°, neben andern Basen (Hofmann, *B.* 5, 721).

XIII. Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Basen entstehen beim Erhitzen der Basen mit rauchender Schwefelsäure oder bei der Reduktion der nitrirten Kohlenwasserstoffsulfonsäuren mit Schwefelammonium. Im ersteren Falle erfolgt der Eintritt des Schwefelsäurerestes unter denselben Bedingungen wie der Eintritt von Chlor. Gleichwie beim Chloriren von Anilin zunächst p-Chloranilin entsteht, so wird auch beim Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure p-Anilinsulfonsäure gebildet.

Statt die freien Basen mit Schwefelsäure zu erhitzen empfiehlt es sich, nach Limpricht (*B.* 7, 1349), eine Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk $(C_2H_5.SO_4)_2Ca$ mit der oxalsauren Base zu fällen, die Lösung der ätherschwefelsauren Base zu verdunsten und den Rückstand allmählich bis auf 200° zu erhitzen. Das Zurückbleibende wird aus Wasser umkrystallisirt. Es bilden sich nur wenig Nebenprodukte. — Will man Nitrosulfonsäuren reduciren, so übersättigt man dieselben mit NH_3 und leitet so lange H_2S ein, als noch

Temperaturerhöhung eintritt. Man verdunstet zur Entfernung des Schwefelammoniums, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und säuert stark mit Salzsäure an (LIMPRICHT, *A.* 177, 79).

Die Amidosulfonsäuren krystallisiren meist gut. Sie röthen sich leicht an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist ohne vorher zu schmelzen. Sie verbinden sich mit Basen aber nicht mit Säuren. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich dem Anilin analog. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom erfolgt leicht Substitution, wobei zuweilen ein Theil des Chlors oder Broms an die Stelle des Schwefelsäurerestes (SO_3H) tritt.

1. Sulfonsäuren des Anilins.

1. **Anilinsulfonsäuren** $C_6H_7NSO_3 = NH_2.C_6H_4.SO_3H$. a. o-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, BERNDSEN, *A.* 177, 98); aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion und Elimination des Broms (THOMAS, *A.* 186, 128). — Rhomboëdrische Krystalle (wasserfrei) oder vierseitige Säulen (mit $\frac{1}{2}$ H_2O). 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 7° 1,060 g wasserfreie Säure; bei 21° 1,660 Thle. (THOMAS); bei 11° 1,310 Thle. (BAHLMANN, *A.* 186, 309). Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. — $K.C_6H_6NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (BAHLMANN). — Ba.$\bar{A}_2$. Schiefe, vierseitige Säulen (L., B.); hält nach THOMAS $2H_2O$. — Pb.$\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Blättchen. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (L., B.). — Ag.$\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (BAHLMANN).

b. m-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäure (LAURENT, *J.* 1850, 418; SCHMITT, *A.* 120, 164). — Verhalten: BERNDSEN, *A.* 177, 82. — Krystallisirt wasserfrei in langen, feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten entstehen monokline Prismen, die $1\frac{1}{2}H_2O$ halten. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 7° 1,276 g wasserfreier Säure (B.). 1 Thl. Säure löst sich in 68 Thln. Wasser von 15° (SCHMITT). Giebt mit Chromsäuregemisch (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 168) oder mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. Bromwasser erzeugt Di- und Tribromanilinsulfonsäure, aber kein Tribromanilin (Unterschied von der p-Säure). Ueberschüssiges Brom oder Chlor geben Brom- oder Chloranil (BECKURTS, *A.* 181, 209). Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht m-Brombenzolsulfonsäure.

$Ba(C_6H_6NSO_3)_2 + 6H_2O$. Kleine Säulen, leicht löslich in Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$. Sechsseitige Prismen. 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 2,600 Thle. Salz.

Amid $NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* 177, 72). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 135°.

c. p-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure). *Bildung.* Beim Erhitzen von Säureaniliden (Oxanilid, Formanilid) mit conc. Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310); beim Erhitzen von Anilin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 163). Aus Anilin und Aethylschwefelsäurechlorid $(C_2H_5O).SO_2Cl$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 454). p-Phenolsulfonsaures Anilin zerfällt bei der Destillation in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (PRATESI, *B.* 4, 970; KOPP, *B.* 4, 978). Bei der Reduktion von p-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT); beim Kochen von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak und absolutem Alkohol (SMIT, *B.* 8, 1442; vrgl. HILKENKAMP, *A.* 95, 86). — *Darstellung.* Durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Anilin (s. S. 957) (LIMPRICHT, *A.* 177, 80). — Rhombische Tafeln, die sehr rasch verwittern. Krystallisirt aus einprocentigen Lösungen mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 246). 100 ccm wässriger Lösung halten bei 6° 0,592 g wasserfreie Säure (LIMPRICHT, *A.* 177, 76); 1 Thl. Säure löst sich in 182 Thln. Wasser von 0° (SCHMITT, *A.* 120, 134). Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; entwickelt erst beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bromwasser, zur Lösung des Baryumsalzes gefügt, giebt einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Starke Säure: die Alkalisalze reagiren neutral. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht p-Chlorbenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106), ebenso erhält man p-Brombenzolsulfonsäure beim Austausch von NH_2 gegen Brom (MEYER, *A.* 156, 291; 159, 3; GOSLICH, *A.* 180, 95). Vom Chromsäuregemisch wird p-Anilinsulfonsäure zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7). Vollständiger gelingt diese Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure (SCHRADER, *B.* 8, 759). Mit $KMnO_4$ entsteht Azobenzoldisulfonsäure (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264). — Mit Aethylnitrit entsteht Benzolsulfonsäure; salpetrige Säure und Wasser geben Phenolsulfonsäure.

Salze: GERHARDT; LAAR. — $NH_4.C_6H_6NSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Rhombische Prismen. —

Na.Ā + $2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Blätter. — K.Ā + $1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Schwer löslich in Alkohol. — Ba.$Ā_2$ + $3\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Prismen (L.). — Cu.$Ā_2$ + $4H_2O$. Schwarzgrüne Prismen. — Ag.Ā — Anilinsalz: $C_6H_7N.(C_6H_7NSO_3)_2$ (LAAR).

Phosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.PO_3H_2$. Das Chlorid dieser Säure $C_6H_4NSPO_3Cl_3 = SO_2Cl.C_6H_4.NH.POCl_2$ erhält man aus der p-Anilinsulfonsäure und PCl_5 (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 250). $SO_3H.C_6H_4.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5NSPO_3Cl_3 + 2HCl$. — Es bildet kleine, körnige Krystalle, die bei 158° schmelzen und sich in Benzol, Aether und heißem Chloroform lösen.

Methylester $C_9H_{14}NSPO_6 = CH_3O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 114°.

Aethylester $C_{12}H_{20}NSPO_6 = C_2H_5O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Längliche, schiefwinklige Blättchen. Schmelzp.: 102°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Anilinsulfonsäure und Aetherphosphorsäuren (LAAR).

Thiocarbanilsulfonsäureanhydrid $C_7H_5NS_2O_3 = C_6H_4\langle{NH.CS \atop SO_2.O}$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und SO_3 (MAGATTI, *B.* 11, 2267). $C_6H_5N.CS + SO_3 = C_7H_5NS_2O_3$. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—183°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig. Leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$, Nitrobenzol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird durch Alkalien leicht entschwefelt. Zerfällt mit Wasser, im Rohr bei 100°, in H_2S, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure.

2. **Anilindisulfonsäuren** $C_6H_7NS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. Anilin-o-Disulfonsäure (?) $C_6H_7NS_2O_6 + 4H_2O(NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:3:4)$(?). *Bildung.* Bei vierstündigem Erhitzen von m-Anilinsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (DREBES, *B.* 9, 552; ZANDER, *A.* 198, 21). — Rhombenoktaëder. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Geht durch Aethylnitrit in Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5.OC_6H_3(SO_3H)_2$ über.

Salze: ZANDER. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — K_2.Ā + H_2O; — KH.Ā. — BaĀ + $1\frac{1}{2}H_2O$; hält $1H_2O$ (D.); — Ba(H.Ā)$_2$ + $\frac{1}{2}H_2O$ (?). 100 g wässriger Lösung von 8° halten 2,9682 g trocknes Salz. — Pb.Ā + H_2O; — Pb(HĀ)$_2$.

b. α-Anilin-m-Disulfonsäure $C_6H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (HEINZELMANN, *A.* 188. 167). — Vier- und sechsseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromanil $C_6Br_4O_2$. Die neutralen Salze sind löslicher als die sauren. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$; — $NH_4.H.C_6H_5NS_2O_6 + xH_2O$. — K_2.Ā. Krystallisirt mit $3H_2O$ in rhombischen Oktaëdern oder mit $4H_2O$ in langen, flachen Säulen; — KH.Ā + H_2O. — Ba.Ā + $3\frac{1}{2}H_2O$. Lange, dünne Säulen, leicht löslich in Wasser; — $Ba(H.C_6H_5NS_2O_6)_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā + $3\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Säulen; — Pb.(H.Ā)$_2$ + $6H_2O$. — Ag_2.Ā. Rhombische Tafeln.

c. β-Anilin-m-Disulfonsäure (Disulfanilsäure) $C_6H_7NS_2O_6 + 2H_2O(NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Anilinsulfonsäure (HOFMANN, BUCKTON, *A.* 100, 164) oder o-Anilinsulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 17) mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180°; bei der Reduktion von β-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 170). — *Darstellung.* Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar (ZANDER, *A.* 198, 2). — Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich über 120°. Giebt mit Bromwasser Bromanilindisulfonsäure, Dibromanilinsulfonsäure und Tribromanilin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht m-Benzoldisulfonsäure (DREBES, *B.* 9, 552; ZANDER). Die sauren Salze sind in Wasser schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (Z.); — (NH_4)H.Ā + $2H_2O$ (Z.). — $K_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (HEINZELMANN, *A.* 190, 226); — KH.Ā + H_2O (Z.). — Ca.Ā + $2H_2O$ (Z.); — Ca(HĀ)$_2$ (Z.) — Ba.Ā + $3H_2O$ (Hz., *A.* 188, 170); — Ba(HĀ)$_2$ + H_2O (Hz., *A.* 190, 226). — Pb.Ā + $2H_2O$. Krusten; — Pb(H.Ā)$_2$ + $6H_2O$ (Hz.); krystallisirt auch mit $1H_2O$ (Z.). — Ag_2.Ā (H., B.); — AgH.Ā (Z.).

3. **Dichloranilinsulfonsäure** $NH_2.C_6H_2Cl_2.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von 2 Mol. Chlor in m-Anilinsulfonsäure (BECKURTS, *A.* 181, 212). — Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

4. **Bromanilinsulfonsäuren** $C_6H_6BrNSO_3 = NH_2.C_6H_3Br.SO_3H$. a. Sulfonsäure des o-Bromanilins ($NH_2:Br:SO_3H = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirter p-Brombenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 100) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 260) oder von der Sulfonsäure des o-Bromnitrobenzols; durch Erhitzen von o-Bromanilin mit rauchender Schwefelsäure (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1560; ANDREWS, *B.* 13, 2126); durch Bromiren von m-Anilinsulfonsäure oder aus zweifach-gebromter m-Anilinsulfonsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und amorphem Phosphor auf 150° (LANGFURTH,

A. 191, 176). Beim Erhitzen von m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure mit Wasser auf 250° (LIMPRICHT, *B.* 10, 1542). — Krystallisirt wasserfrei in feinen Nadeln oder aus verdünnteren Lösungen in kurzen, vierseitigen Prismen. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 1,277 g (L.); bei 11° 1,468 g (SP.); bei 17° 2,61 Thle.; bei 22° 2,54 Thle. (ANDREWS) wasserfreie Säure. Geht beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 120° in m-Anilinsulfonsäure über; benso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht o-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure.

Salze: LANGFURTH; SPIEGELBERG. — K.Ā + $1^1/_2H_2O$ (L.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in schiefen, rhombischen Tafeln (SP.). — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Säulen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (L.) in Warzen oder Nadeln (ANDREWS). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 5,86 Thle. trocknes Salz (ANDREWS). — $Pb.Ā_2$. Rhombische Säulen (SP.). — Ag.Ā + $1^1/_2H_2O$ (SP.).

b. Sulfonsäure des m-Bromanilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acet-m-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure (BORNS, *B.* 8, 1072). — Nadeln. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$.

c. p-Bromanilin-o-Sulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von o-anilinsulfonsaurem Baryum (LIMPRICHT, *A.* 181, 196); beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem p-Bromanilin (NÖLTING, *B.* 8, 1095) oder von Acet-p-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180° (BORNS, *A.* 187, 368); aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion (THOMAS, *A.* 186, 126). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in haarförmigen Nadeln oder mit $2H_2O$ in derben Prismen. 100 g wässriger Lösung enthalten bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, *A.* 186, 311) und bei 22° 0,595 g (THOMAS). Unlöslich in Alkohol. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 110° in o-Anilinsulfonsäure über. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure; mit Aethylnitrit wird m-Brombenzolsulfonsäure erhalten. — $NH_4.C_6H_5BrNSO_3$ (B.). — K.Ā (TH., B.). — $Ca.Ā_2 + H_2O$ (B.). — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$ (TH.).

d. p-Bromanilin-m-Sulfonsäure $C_6H_6BrNSO_3 + 2H_2O$($NH_2 : SO_3H : Br$ = 1:3:4). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn- und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 318). — Krystallisirt aus concentrirten Lösungen wasserfrei in feinen Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in rhomboëdrischen Krystallen mit $2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 18° 1,131 g wasserfreier Säure. Beim Erhitzen der Säure mit HJ und Phosphor auf 130° entsteht m-Anilinsulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br resultirt p-Dibrombenzolsulfonsäure. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.Ā_2$. — Ag.Ā.

e. Bromanilinsulfonsäure unbekannter Constitution. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Nitro-o-Brombenzolsulfonsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 322). — Säulen. 100 g wässriger Lösung halten bei 8° 0,737 g Säure. — $Ba.Ā_2 + xH_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

5. **Bromanilindisulfonsäuren** $C_6H_6BrNS_2O_6$. a. Säure $NH_2.C_6H_2Br(SO_3H)_2 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu einer wässrigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 179). Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt erst unveränderte Anilindisulfonsäure aus. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt, wobei zuerst das Ammoniaksalz der Dibromanilindisulfonsäure und dann jenes der Bromanilindisulfonsäure auskrystallisirt. — In Wasser sehr leicht lösliche Prismen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6$. Grofse Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā + $8H_2O$. — Pb.Ā + $3H_2O$.

b. o-Bromanilin-m-Disulfonsäure $C_6H_6BrNS_2O_6 + H_2O$($NH_2 : Br : SO_3H : SO_3H$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Durch Eingiefsen von Brom in eine wässrige Lösung von β-Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 12). — Warzen oder feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6 + 2H_2O$. — $K_2.Ā + 2H_2O$. — Ba.Ā + $3H_2O$. Warzen; — $Ba.(HĀ)_2 + 5H_2O$. — $Pb.(HĀ)_2 + 5H_2O$.

6. **Dibromanilinsulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NSO_3 = NH_2.C_6H_2Br_2(SO_3H)$. a. Sulfonsäure des o-Dibromanilins ($NH_2 : Br : Br : SO_3H$ = 1 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter (a-)o-Dibrombenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — Rhombische Tafeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,1089 g; bei 24° 0,1525 g Säure. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht (s-)a-Tribrombenzolsulfonsäure. — $NH_4.Ā + H_2O$. Rhombische Tafeln. — K.Ā + $2H_2O$. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln; oder + $4H_2O$, rhombische Säulen. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 11° 0,6696 g wasserfreies Salz. — $Pb.Ā_2 + H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1095 g wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,0531 g Salz.

b. m-Dibromanilin-o-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure (LENZ, *A.* 181, 36); beim Bromiren von o-Anilinsulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* 181, 198). — Krystallisirt wasserfrei in kleinen, rhombischen Tafeln oder in vierseitigen Prismen mit $1H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 10,5° 3,04 g wasserfreier Säure (LIMPR.). Ziemlich leicht löslich in Weingeist. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Mit Aethylnitrit entsteht (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. Durch Austausch von NH_2 gegen Br wird a-Tribrombenzol-o-Sulfonsäure gebildet. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Prismen. 100 g wässriger Lösung halten bei 12,2° 3,55 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (LIMPR.).

c. m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Mol. Brom in eine wässrige Lösung von m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 84): beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H = 1:2:5) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 266); bei der Reduktion von Tribromnitrobenzolsulfonsäure (SO_3H : Br_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3) mit Zinn und Salzsäure (REINKE, *A.* 186, 286; vrgl. KNUTH, *A.* 186, 301) oder beim Erhitzen der entsprechenden Tribromanilinsulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 145° (BÄSSMANN, *A.* 191, 227). Bei der Reduktion der nitrirten (a)-m-Dibrombenzolsulfonsäure (BÄSSMANN, *A.* 191, 238). — Feine Nadeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 0,192 g; bei 7° 0,248 g (LANGFURTH, *A.* 191, 181); bei 11° 0,255 g (BECKURTS); bei 21° 0,264 g (REINKE); bei 22° 0,287 g (KNUTH), 0,304—0,321 g (SP.) Säure. Unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in o-Bromanilinsulfonsäure und dann in m-Anilinsulfonsäure über (SP.). Giebt mit Aethylnitrit m-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht a-Tribrombenzolsulfonsäure. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf 150° zu o-Bromanilin-m-Sulfonsäure reducirt (LANGFURTH). — $NH_4.\bar{A}$ (REINKE). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 3,9 Thle. wasserfreies Salz (BECKURTS). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KNUTH). Hält $5H_2O$ (REINKE). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 4° 2,709 g (LANGFURTH); bei 6° 2,885 g (BÄSSMANN); bei 10° 3,10 g (BECKURTS); bei 23° 3,5874 g (BÄSSMANN) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. 100 g wässriger Lösung halten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

d. Sulfonsäure des v-m-Dibromanilins $C_6H_5Br_2NSO_3 + 1^1/_2H_2O$ (oder $2H_2O$) (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von 4 Atom. Brom in eine wässrige Lösung von p-Anilinsulfonsäure (SCHMITT, *A.* 120, 138) oder von (β-)Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 16). — Große Nadeln. Hält $2H_2O$ (Z.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol. Fängt bei 180° an sich zu zersetzen. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 150°, werden Schwefelsäure, Tribromanilin und zwei isomere Dibromaniline gebildet (LIMPRICHT, *B.* 10, 1541). Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht v-Tribrombenzolsulfonsäure; beim Austausch von NH_2 gegen H (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. — $K.\bar{A}$. Kleine Nadeln (Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Hält $3^1/_2H_2O$ (Z.). 100 g wässrige Lösung von 11° halten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Dibromphosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br_2.NH.PO(OH)_2$. *Bildung.* Behandelt man das Kaliumsalz der Dibromanilinsulfonsäure mit PCl_5, so entsteht das Chlorid $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH(POCl_2)$ (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 257). Wird dasselbe in Alkohol gegossen, so erhält man das Esterchlorid: $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei etwa 170° und löst sich leicht in Aceton, $CHCl_3$, Benzol.

e. Sulfonsäure des p-Dibromanilins $C_6H_5Br_2NSO_3 + ^1/_2H_2O$ (NH_2:Br:Br:SO_3H = 1:2:5:3[?]). *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 362). — Nadeln oder Säulen. Zersetzt sich über 150°, ohne zu schmelzen. 100 wässriger Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. — $K.\bar{A}$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?).

7. **Dibromanilindisulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NS_2O_6 = NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2$. a. p-Dibromanilindisulfonsäure. *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzoldisulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 367). — Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht Dibrombenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_6H_3Br_2NS_2O_6$. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Leicht lösliche, kleine Säulen.

b. Dibromanilin-m-Disulfonsäure $NH_2.C_6HBr_2.(SO_3H)_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Durch Zusatz von 2 Mol. Brom zur wässrigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 182). — Prismen, leicht löslich in Wasser. Beim Ersetzen von NH_2

durch Br entsteht Tribrombenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2$.Ā. Prismen oder quadratische Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — K_2.Ā. — Ba.Ā + $8H_2O$. Lange, feine Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — Pb.Ā + $3H_2O$.

8. **Tribromanilinsufonsäuren** $C_6H_4Br_3NSO_3 = NH_2.C_6HBr_3.SO_3H$. a. Sulfonsäure des symmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O(NH_2:Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:4:6:3)$. *Bildung.* Aus m-Anilinsulfonsäure und 3 Mol. Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 86; vrgl. BECKURTS, *A.* 181, 214); beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2: Br : SO_3H = 1 : 2 : 5) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 275); aus (s-)Tribrombenzolsulfonsäure durch Nitriren und darauf folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KNUTH, *A.* 186, 298; LANGFURTH, *A.* 191, 198; BÄSSMANN, *A.* 191, 220). — Feine Nadeln. Geht beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist zum Theil in m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure über; ebenso beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 145°. Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab. 100 g wässrige Lösung halten bei 9° 14,17 g wasserfreie Säure (BÄSSMANN), 2,39 g (BECKURTS); bei 15° 10,86 g (LANGFURTH); bei 22,5° 3,05 g (REINKE, *A.* 186, 282); bei 22° 13,3° g (BERNDSEN); bei 13° 11,048 g (SPIEGELBERG). — NH_4.Ā + H_2O. 100 g Lösung von 14° halten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). — K.Ā + H_2O. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 3,9 g wasserfreies Salz (BECKURTS); bei 8° 0,845 g (BÄSSMANN); bei 14° 0,8825 g (SP.). — Ba.$Ā_2$ + $9H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g wässriger Lösung halten bei 3° 0,331 g wasserfreies Salz (BÄSSMANN); bei 7° 0,387 g (LANGFURTH); bei 12° 0,480 g (BECKURTS); bei 24° 0,7242 g (SP.). — Pb.$Ā_2$ + $9H_2O$. Blättchen. 100 g wässriger Lösung halten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).

b. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ und + $1^1/_2H_2O(NH_2 : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 6 : 5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen der entsprechenden Tribromnitrobenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 288). — Krystallisirt in langen Prismen mit $1^1/_2H_2O$; bei längerem Stehen der conc. Lösung über H_2SO_4 bilden sich feine Nadeln mit $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 195° entsteht nur wenig freie Schwefelsäure. Geht beim Austausch von NH_2 gegen Br in v-Tetrabrombenzolsulfonsäure über. — NH_4.Ā. — K.Ā + H_2O. Lange, schmale, rhombische Säulen. 100 g wässriger Lösung von 1° halten 2,0481 g wasserfreies Salz. — Ca.$Ā_2$ + $3^1/_2H_2O$. Prismen oder Blätter. — Ba.$Ā_2$. Blätter. 100 g Lösung von 1° halten 0,0963 g Salz. — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3,5° halten 0,3963 g wasserfreies Salz. — Ag.Ā + $^1/_2H_2O$. 100 g Lösung von 10° halten 0,4587 g wasserfreies Salz.

c. Sulfonsäure des benachbarten Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O(NH_2$: Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter v-Tribrombenzolsulfonsäure (NO_2 : Br_3 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) mit Zinn und Salzsäure (LENZ, *A.* 181, 43). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

9. **Tetrabromanilinsulfonsäuren** $C_6H_3Br_4NSO_3 = NH_2.C_6Br_4.SO_3H$. a. Säure des unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O(NH_2$: Br : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6 : 5). *Bildung.* Bei der Reduktion von Tetrabromnitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, *A.* 181, 223; LANGFURTH, *A.* 191, 204). — Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 g wässriger Lösung halten bei 11° 2,2 g wasserfreie Säure (B.). — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. 100 g wässriger Lösung halten bei 15° 1,69 g wasserfreies Salz (B.). — Ca.$Ā_2$ + $7H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. 100 g wässriger Lösung halten bei 10° 0,4 g wasserfreies Salz (B.).

b. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$ (NH_2 : Br : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabromnitrobenzolsulfonsäure (mit benachbarten Bromatomen) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 302). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. 100 g wässriger Lösung von 11° halten 0,0298 g wasserfreie Säure. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen. Wird beim Erhitzen mit Wasser schon bei 135° zersetzt.

K.Ā + H_2O. Blättchen. 109 g wässriger Lösung von 11° halten 0,1056 g wasserfreies Salz. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,1071 g wasserfreies Salz. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Krystallpulver. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,0155 g wasserfreies Salz.

10. **Nitranilinsulfonsäuren** $C_6H_6N_2SO_5 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$.

a. Sulfonsäure des o-Nitranilins (NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure (Br : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4) mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (GOSLICH, *A.* 180, 102). Die freie Säure krystallisirt nicht. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrobenzolsulfonsäure. — NH_4.Ā. 100 g wässriger Lösung halten bei 6° 13,44 g Salz. — K.Ā + H_2O. 100 ccm Lösung halten bei 6° 5,29 g wasserfreies

Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. 100 ccm Lösung von 9° halten 0,5168 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz.

Chlorid $NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 59—60°.

Amid $NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2NH_2$. Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156°.

Durch Erhitzen von o-Nitranilin mit (10 Thln.) rauchender Schwefelsäure haben POST und HARDTUNG (*A.* 205, 96) eine Nitranilinsulfonsäure dargestellt, die augenscheinlich identisch mit der obigen ist. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine dunkelgelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, löslich in 4—6 Thln. siedenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe, lange Nadeln.

b. Sulfonsäure des m-Nitranilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitranilin mit krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 102). — Große gelbbraune Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelbraune, lange Spieße. Löslich in 6—8 Thln. siedenden Wassers.

c. Sulfonsäure des p-Nitranilins ($NH_2:SO_3H:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzolsulfonsäure ($Br:SO_3H:NO_2 = 1:3:4$) mit alkoholischem Ammoniak auf 160° (THOMAS, *A.* 186, 132). — Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Rothe, flache Nadeln oder Blätter. 100 g wässriger Lösung halten bei 15° 0,1498 g trocknes Salz.

11. **m-Nitranilindisulfonsäure** $C_6H_6N_2S_2O_8 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht zerfließliche Masse. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfließlich. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Nitrobenzoldisulfonsäure über. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

12. **Methylanilinsulfonsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. 1. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylacetanilid $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ mit Schwefelsäure auf 140—150°, neben Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ (SMYTH, *B.* 7, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei. Zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen. Die Salze sind äußerst leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

2. *Bildung.* Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin auf 210° (MUNDELIUS, *B.* 7, 1350). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$.

13. **Dimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure auf 180—190° (SMYTH, *B.* 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, *B.* 6, 663) oder aus Dimethylanilin und $ClSO_3.C_2H_5$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 448). — Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 149—150° (S.); schmilzt erst bei 230° (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (S). Krystallplatten. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt auch mit $11H_2O$ (LAAR).

Aethylester $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Chlorid $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (LAAR).

14. **Trimethyl-p-Anilinsulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}N(CH_3)_3\\SO_3\end{matrix}\right>O$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch von p-Anilinsulfonsäure, conc. Kalilauge, Holzgeist und Jodmethyl einige Zeit kalt stehen (GRIESS, *B.* 12, 2116). — Vierseitige Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch eine Lösung von Jod in HJ vollständig ausgefällt als Superjodid.

$(C_9H_{13}NSO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbrothe Tafeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

15. **Aethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Schwefelsäure bei 190—200° (SMYTH, *B.* 7, 1241). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

16. **Diäthylanilinsulfonsäure** $C_{10}H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und Schwefelsäure bei 200—210° (SMYTH, *B.* 7, 1243). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

17. **Diphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamindisulfonsäure, beim Erhitzen von Diphenylamin mit concentrirter

Schwefelsäure auf 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1512). Man neutralisirt das Produkt mit Baryt und erhält beim Eindampfen zuerst Warzen des Monosulfonsäuresalzes und zuletzt das Baryumsalz der Disulfonsäure. — Blättrig-krystallinisch. Zerfällt mit salzsäurehaltigem Wasser erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure. — $K.C_{12}H_{10}NSO_3$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

18. **Diphenylamindisulfonsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_6 = NH(C_6H_4SO_3H)_2$. *Bildung.* Siehe Diphenylaminsulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Masse (B., 5, 283). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzylamins.

1. **Sulfonsäuren des o-Toluidins.** a. o-Toluidin-m-Sulfonsäure. *Bildung.* p-Toluidin-m-Sulfonsäure, in rauchende Salpetersäure eingetragen, erzeugt o-Nitrodiazo-m-Toluolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)NO_2.SO_3.N_2$, welche beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PECHMANN, *A.* 173, 215).

Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Die wässrige Lösung giebt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine intensiv rothgelbe Färbung. Entwickelt beim Erhitzen mit Aetzkali o-Toluidin. — Das Bleisalz bildet mikroskopische Prismen.

b. Eine (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$) entsteht ferner beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° (GERVER, *A.* 169, 374) oder besser von äthylschwefelsaurem o-Toluidin auf 200° (PAGEL, *A.* 176, 292). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle o-Toluidin und Vitriolöl auf 200—300° (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1941).

Krystallisirt mit $1H_2O$ in gelblichen, schief rhombischen Tafeln oder Säulen. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 6,468 Thle.; 100 Thle. Weingeist (70%) löst bei 17,5° 2,105 Thle. (G.). 1 Thl. Säure löst sich in 31,5 Thln. Wasser von 19° (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° glatt in H_2SO_4 und o-Toluidin. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Toluolsulfonsäure (P.) — Bromwasser erzeugt zunächst Bromtoluidinsulfonsäure und dann Dibrom-o-Toluidin (N., W.).

Salze: GERVER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Hält $4H_2O$ (N., W.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Hält $1H_2O$ (N., W.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse rhombische Blätter. 1 Thl. trocknes Salz löst sich in 7,9 Thln. Wasser von 22° (P.). Hält $7H_2O$ (N., W). — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). — $Ag.\bar{A}$.

c. o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Schwefelammonium (BEK, *Z.* 1869, 211; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 21). — *Darstellung:* WECKWARTH, *A.* 172, 193. — *Verhalten:* HAYDUCK, *A.* 172, 204; 174, 343.

Lange Nadeln oder vierseitige Prismen. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 0,974 Thle. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Anthranilsäure. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entseht Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2$. Brom erzeugt nur Dibromtoluidinsulfonsäure. Mit salpetriger Säure und Alkohol wird Aethylkresolsulfonsäure $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5).SO_3H$ gebildet.

$Na.\bar{A} + 4H_2O$ (BEK). — $K.\bar{A} + H_2O$ (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (H.).

2. **Sulfonsäuren des m-Toluidins.** a. m-Toluidin-o-Sulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 3$). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—175°, neben m-Toluidindisulfonsäure (LORENZ, *A.* 172, 185). Beim Umkrystallisiren aus Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung. — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Verkohlt über 275°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch Aethylnitrit in o-Toluolsulfonsäure über. Giebt mit Bromwasser Tribromtoluidin. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Dünne Tafeln oder lange Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Warzen.

b. m-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_8N.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* o-Brom-p-Toluolsulfonsäure wird nitrirt, die entstandene Nitrosäure reducirt und aus der Bromtoluidinsulfonsäure durch Natriumamalgam das Brom entfernt (HAYDUCK, *A.* 174, 350). — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Thln. Wasser von 16°. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Bleisalz bildet voluminöse Flocken.

c. m-Toluidindisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (LORENZ, s. m-Toluidin-o-Sulfonsäure). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und Toluidinsulfonsäure. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 12\frac{1}{2}H_2O$ (?). Nadeln. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Krusten. Schwer löslich in Wasser.

3. **Sulfonsäuren des p-Toluidins.** a. p-Toluidin-o-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O(CH_3:NH_2:SO_3H = 1:4:2)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Toluidin-m-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (SELL, *A.* 126, 155; MALYSCHEW, *Z.* 1869, 212); bei der Reduktion von p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 172, 230). — *Darstellung* (aus p-Nitrotoluol) und *Verhalten*: JENSSEN, *A.* 172, 233. — Rhomboëder. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. 100 g wässriger Lösung halten bei 20° 0,45 g wasserhaltige Säure. Unlöslich in Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen, unter Spiegelbildung. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht o-Toluolsulfonsäure (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN). Giebt mit Brom Bromtoluolsulfonsäure.

Salze: MALYSCHEW. — K.Ā. Blättchen oder Prismen. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.Ā_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b. p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ $(CH_3:NH_2:SO_3H = 1:4:3)$. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure. Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach SO_2 bemerkbar wird, so bildet sich wesentlich p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Lässt man die Wirkung langere Zeit andauern, so erhält man weniger m-Sulfonsäure und dafür mehr p-Toluidin-o-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 195; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — *Darstellung.* Um aus dem Gemisch der Sulfonsäuren die m-Sulfonsäure abzuscheiden, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Baryt, fällt aus der Lösung den gelösten Baryt genau aus und verdampft. Erst krystallisirt die m-Sulfonsäure in Nadeln und dann die o-Sulfonsäure in Rhomboëdern. Die letzten, zum Syrup eingedampften Mutterlaugen erstarren zu einem aus Warzen bestehenden Brei der Toluidindisulfonsäure (PECHMANN). — Zur Trennung der m-Säure von der o-Säure kann auch Alkohol angewendet werden, der nur die m-Säure löst (BUFF, *B.* 3, 796). Ferner ist das Bleisalz der o-Säure sehr leicht löslich in Wasser, jenes der m-Säure ziemlich schwer. — Schwefelgelbe Nadeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali p-Oxybenzoësäure. Aethylnitrit erzeugt m-Toluolsulfonsäure. Mit Brom entstehen Bromtoluidinsulfonsäure, Dibromtoluidin und Tribromtoluidin. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in p-Toluidin und H_2SO_4. — $K.Ā + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). — $Ba.Ā + 3H_2O$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (P.). Hält nach MALYSCHEW $1\frac{3}{5}H_2O$ (?). — $Pb.Ā + 2H_2O$. Lange Nadeln (P.). — Āg.A. Blättchen, wenig löslich in heißem Wasser.

c. p-Toluidindisulfonsäure $NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2 + H_2O(CH_3:SO_3H:SO_3H:NH_2 = 1:2:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PECHMANN, s. p-Toluidin-m-Sulfonsäure). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Das Bleisalz ist noch löslicher als das Baryumsalz.

4. **Toluidinmonosulfonsäuren unbekannter Constitution.** a. Säure aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Rauchende Salpetersäure verwandelt die p-Toluidin-o-Sulfonsäure in eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)SO_3N_2$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Druck in Nitrotoluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PAGEL, *A.* 176, 305). — Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich in 293 Thln. Wasser von 22°. — $Ba.Ā_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische, sehr leicht lösliche Prismen. — $Pb.Ā_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Krusten.

b. Säure aus Toluol $NH_2.C_7H_6.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Toluol wird durch rauchende Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt, Letztere nitrirt und die rohe Nitrotoluolsulfonsäure mit $(NH_4)_2S$ reducirt. Erst krystallisirt p-Toluidinsulfonsäure und dann die neue Säure (HAYDUCK, *A.* 177, 57). — Mikroskopische Krystalle. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ba.Ā_2$. Krystallisirt nicht aus wässriger Lösung, wird aber daraus durch absol. Alkohol in Blättchen gefällt. — Das Bleisalz zersetzt sich beim Abdampfen.

5. **Bromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_8BrNSO_3 = NH_2.C_6H_2Br(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure $(CH_3:NH_2:Br:SO_3H = 1:2:3:5)$. *Darstellung.* Durch Versetzen von (a)-o-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Bromwasser (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1942). — Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 160° Bromtoluidin (Schmelzp.: 56°), Dibromtoluidin (Schmelzp.: 46°) und ein flüssiges Bromtoluidin.

b. Säure aus o-Toluidinsulfonsäure. o-Toluidin wird durch Erhitzen mit rauchen-

der Schwefelsäure in o-Toluidinsulfonsäure übergeführt, daraus, durch Austausch von NH_2 gegen Br, o-Bromtoluolsulfonsäure bereitet, diese nitrirt und dann reducirt (PAGEL, *A.* 176, 300). — Dünne mikroskopische Prismen. 1 Thl. Säure löst in 529 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

c. Säure aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 31 Thln. kalten Wassers. Leichter löslich in Weingeist. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 72°). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

d. Säure aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird nitrirt und dann durch Schwefelammonium reducirt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Lange rhombische Blätter. 1 Thl. Säure löst sich in 188 Thln. Wasser von 21° und in 32 Thln. Alkohol (von 94% bei 22°). Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 82°). $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, längliche Tafeln.

e. Säure aus p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen.

f. Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von p-Toluidin-o-Sulfonsäure (JENSSEN, *A.* 172, 234). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das Bleisalz bildet leicht lösliche Blättchen.

g. o-Brom-p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrN.SO_3H + {}^3/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässrige Lösung von p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 210). — Gelbliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das Krystallwasser entweicht erst bei 130°. Giebt bei der Destillation mit Kali Bromtoluidin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

6. **Dibromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_7Br_2NSO_3 = NH_2.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus o-Toluidin $C_7H_6Br_2NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von o-Toluidin-m-Sulfonsäure (aus o-Toluidin und $H_2S_2O_7$), neben Tribromtoluidin (GERVER, *A.* 169, 380). — Lange Nadeln (aus Weingeist). In heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Giebt bei der Destillation mit Kali Tribromtoluidin (Schmelzp.: 112°). $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$, Lange Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

b. Säure aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 211). — Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln mit $1H_2O$. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

7. **Sulfonsäuren des Benzylamins.** a. **Benzylaminsulfonsäure** $C_7H_9NSO_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylamin mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 320). — Das Calciumsalz $Ca(C_7H_8NSO_4)_2$ bildet in Wasser leicht lösliche, kleine Warzen.

b. **Dibenzylaminsulfonsäure** $C_{14}H_{15}NS_2O_6$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Dickflüssige, nicht krystallisirende Masse. — Das Baryumsalz $(C_{14}H_{14}NS_2O_6)_2Ba$ bildet leicht lösliche Warzen.

c. **Tribenzylaminsulfonsäure** $C_{21}H_{21}NSO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Tribenzylamin entsteht wahrscheinlich zunächst ein Körper $C_{21}H_{21}NSO_3 = N(C_7H_7)_3 + SO_3$. Durch Wasser wird diese Verbindung gespalten: $C_{21}H_{21}NSO_3 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4$ (LIMPRICHT, *A.* 144, 311).

3. **Xylidinsulfonsäure** $NH_2.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (rohem) Xylidin mit Schwefelsäure (DEUMELANDT, *Z.* 1866, 22). — Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{10}NSO_3)_2$. In Wasser leicht lösliche Warzen.

4. **Amidomesitylensulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 + H_2O = (NH_2).C_6H(CH_3)_3.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylensulfonsäure mit Schwefelammonium (H. ROSE, *A.* 164, 70). — Feine Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — $Mg(C_9H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen; in Wasser leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Azoverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Anilin und seine Homologen sind nur das Endprodukt der Reduktion der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$. Unterwirft man letztere Körper einer gemäßigten Reduktion, so wird der Sauerstoff der Nitrogruppe nur allmählich entzogen, und auch die Anlagerung von Wasserstoff erfolgt nur stufenweise. Es entstehen die Zwischenprodukte: Azoxy-, Azo- und Hydrazoderivate. So liefert das Nitrobenzol durch allmählich fortschreitende Reduktion:

Azoxybenzol	$C_{12}H_{10}N_2O$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_3$
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_4$
Hydrazobenzol	$C_{12}H_{12}N_2$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_4 + H_2$
Anilin	C_6H_7N	$= C_6H_5(NO_2)-O_2 + H_2$.

Nomenklatur der Azoverbindungen: Heumann, *B.* 13, 2023.

XIV. Azoxyderivate $C_nH_{2n-14}N_2O = \begin{matrix} C_nH_{2n-7}.N \\ C_nH_{2n-7}.N \end{matrix}\!\!>O$.

Die Azoxyderivate entstehen durch Behandeln der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$ mit alkoholischer Kalilösung oder mit Natriumamalgam. Durch Reduktionsmittel werden sie schließlich in die Basen $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt. Sie sind gelb oder roth gefärbt, indifferent, nicht flüchtig. Von Chlor oder Brom werden sie, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen, nur mit conc. Salpetersäure entstehen Nitroderivate. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlornitro-, Bromnitrokohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen gechlorte, gebromte u. s. w. Azoxyderivate.

1. **Azoxybenzol** $C_{12}H_{10}N_2O = (C_6H_5)_2N_2O$. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und alkoholischem Kali (Zinin, *J. pr.* 36, 93); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam (Alexejew, *Bl.* 1, 324). Aus Azobenzol mit Essigsäure und CrO_3 bei 150—250° (Petriew, *B.* 6, 557). Beim Behandeln von Anilin mit alkoholischer Chamäleonlösung, neben Azobenzol (Glaser, *Z.* 1866, 308). — *Darstellung.* 1 Thl. Natron wird mit 5—6 Thln. Alkohol übergossen, die Lösung zum Kochen erhitzt und allmählich 2 Thle. Nitrobenzol eingetragen. Man destillirt den meisten Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und nicht zu wenig Chlorwasser und schüttelt mit Benzol aus. Das Benzol wird abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (Rasenack, *B.* 5, 364). Ebenso verfahren Schmidt u. Schultz (*A.* 207, 328) nur verwenden sie 1 Thl. $C_6H_5.NO_2$, 1 Thl. KOH und 9 Thle. Alkohol.

Lange, gelbe rhombische (Bodewig, *J.* 1879, 465) Nadeln. Schmelzp.: 36°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin und Azobenzol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Hydrazobenzol über (Alexejew). Mit Zinnchlorür entsteht, in alkoholischer Lösung, fast nur Anilin (Schmidt, Schultz). Schweflige Säure erzeugt, in einer alkoholischen Lösung von Azoxybenzol, einen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$ (Zinin). — PCl_5 bildet Azobenzid (Werigo, *A.* 165, 202). PBr_5 wirkt auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzol unter Bildung gelber Krystalle $C_{12}H_{11}Br_3N_2$, welche an Silberlösung alles Brom abgeben und dabei in Azobenzol übergehen (Werigo). — Beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 250° entsteht Dibromanilin; Jodwasserstoff erzeugt Benzidin (Werigo, *A.* 165, 202). Wandelt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl in das isomere Oxyazobenzol $C_6H_5N_2.C_6H_4(OH)$ um.

Dichlorazoxybenzol $C_{12}H_8Cl_2N_2O = (C_6H_4Cl)_2N_2O$. 1. m-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. m-Chlornitrobenzol mit 4 Thln. KHO und 25 Thln. Alkohol (85%) (Laubenheimer, *B.* 8, 1623). — Hell ockerfarbene, platte, lange Nadeln. Schmelzp.: 97°. 1 Thl. löst sich in 350 Thln. Alkohol (von 85 Gew.-Prc.) bei 18°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether.

2. p-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Aus p-Chlornitrobenzol und Natriumamalgam (Alexejew, *Z.* 1866, 269) oder alkoholischer Kalilauge (Heumann, *B.* 5, 911); aus $p\text{-}C_6H_4Cl.NO_2$ (in ätherischer Lösung) und Natrium (Hofmann, Geyger, *B.* 5, 916). — *Darstellung.* 5 Thle. $p\text{-}C_6H_4Cl.NO_2$, 2 Thle. Aetzkali und 25 Thle. Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht. Man reinigt das Produkt durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure (Laubenheimer, *B.* 8, 1626). — Blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.:

155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. — Giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure p-Dichlorazobenzol.

Tetrachlorazoxybenzol $C_{12}H_6Cl_4N_2O = (C_6H_3Cl_2)_2N_2O$. 1. Symmetrisches (N : Cl : Cl — N : Cl : Cl = 1 : 3 : 5 — 1[1] : 3[1] : 5[1]). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-(s-)m-Nitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 84). — Krystalle. Schmelzp.: 171—172°.

2. (N:Cl:Cl — N:Cl:Cl = 1 : 2 : 5 — 1[1] : 2[1] : 5[1]). *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 54,5°) und alkoholischem Kali (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1600). — Sehr kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141,5° (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1627).

Dibromazoxybenzol $C_{12}H_8Br_2N_2O$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Durch Kochen von 13 Thln. m-Bromnitrobenzol mit 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (90%) (GABRIEL, *B.* 9, 1405). — Hellgelbe breite Prismen. Schmelzp.: 111—111,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromnitrobenzol und Natriumamalgam (WERIGO, *A.* 165, 198) oder mit alkoholischer Kalilauge (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 172° (H., G.); 175° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Dijodazoxybenzol $C_{12}H_8J_2N_2O$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. m-Jodnitrobenzol, 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1408). — Platte, gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. p-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. p-Jodnitrobenzol, 16 Thln. KHO und 100 Thln. Alkohol (GABRIEL). — Hellgelbe Platten oder Schuppen. Schmelzp.: 199—199,5°. Wenig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Nitroazoxybenzol $C_{12}H_9(NO_2)N_2O$. Beim Behandeln von Azoxybenzol mit conc. Salpetersäure entstehen zwei Nitroazoxybenzole (ZININ, *A.* 114, 218).

1. o-Nitroazoxybenzol (Isonitroazoxybenzol). *Darstellung.* Siehe p-Nitroazoxybenzol. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 49°. In Aether und Benzol sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

2. p-Nitroazoxybenzol. *Darstellung.* 1 Thl. (höchstens 30 g auf einmal) Azoxybenzol wird in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gelöst. Eine etwa eintretende zu stürmische Reaktion ist durch Abkühlen zu mäfsigen. Das Ausgeschiedene wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann 3- oder 4 mal mit je 4 Thln. Alkohol (auf je 1 Thl. Azoxybenzol) ausgekocht. Das meiste p-Nitroazoxybenzol bleibt ungelöst, das meiste o-Nitroazoxybenzol ist im Alkohol gelöst enthalten. Auf 1 Thl. der o-Verbindung erhält man 3 Thle. der p-Verbindung (ZININ). — Hellgelbe, haarförmige Krystalle. Schmelzp.: 153°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Amidoazoxybenzol, Amidoazobenzol und schliefslich zu Anilin und p-Phenylendiamin reducirt.

Trinitroazoxybenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von 20 g Azoxybenzol in einem Gemische von 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 100 g conc. Schwefelsäure (SCHMIDT, *Z.* 1869, 421); bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Schmelzp.: 152°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig.

Erhitzt man Trinitroazoxybenzol mit conc. Salpetersäure und CrO_3 im Rohr auf 180—200°, so entsteht **Trinitrodioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_2$. Dasselbe bildet undeutliche Körner oder feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Erhitzt man es weiter mit Salpetersäure und CrO_3, so entsteht **Trinitrotrioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_3$, das sich aus Aether oder $CHCl_3$ (worin es leicht löslich ist) ölig ausscheidet und allmählich zu gelben Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 52° (PETRIEW, *B.* 6, 558).

p-**Dichlornitroazoxybenzol** $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Dichlorazoxybenzol in erwärmter, rauchender Salpetersäure (HEUMANN, *B.* 5, 912) oder von p-Dichlorazobenzol in kalter Salpetersäure (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1185). — Hellgelbe, filzähnliche Flocken. Schmelzp.: 134°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Liefert beim Behandeln mit kaltem, alkoholischem Schwefelammonium Dichlornitroazobenzol.

p-**Amidoazoxybenzol** $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoazobenzol, wenn eine siedende Lösung von 1 Thl. p-Nitroazoxybenzol in 10 Thln. starkem Alkohol allmählich mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt wird (SCHMIDT, *Z.* 1869, 417). Die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die abgeschiedenen Basen werden mit schwachem Weingeist und über-

schüssiger Salzsäure übergossen und aufgekocht, wobei schwerlösliches, salzsaures Amidoazobenzol zurück bleibt, das salzsaure Amidoazoxybenzol aber in Lösung geht. Um letzteres Salz von einem kleinen Rückstand an Amidoazobenzol zu befreien, löst man es in möglichst wenig heifsem Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt die Lösung mit Zinn. — Blassgelbe, rhombische Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 138,5°. Entwickelt beim Destilliren Anilin und Azobenzol. Von Zinn und Salzsäure wird es in Anilin und p-Phenylendiamin übergeführt. — 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4,27 Thle. und bei 24° 5,97 Thle. Amidoazoxybenzol (SCHMIDT, *A.* 122, 174). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Die Salze sind meist schwer löslich und werden durch Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zersetzt. — $C_{12}H_{11}N_3O.HCl$. Silberglänzende Blättchen.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol $C_{16}H_{20}N_4O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2N_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit alkoholischem Kali (SCHRAUBE, *B.* 8, 619). — Braune, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in heifsem Alkohol und Benzol. Alkoholisches Schwefelammonium ist ohne Wirkung. Wird von Zinn- und Salzsäure zu Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Säuren, die Salze werden aber von Wasser völlig in Base und Säure gespalten. — $C_{16}H_{20}N_4O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Azoazoxybenzol $C_{12}H_9N_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 114, 222). $C_{12}H_9(NO_2)N_2O + 2H_2S = C_{12}H_9N_3O + 2H_2O + S_2$. — Gelbliche, lange, feine Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; in heifsem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Leicht löslich in Aether. Schmelzp.: 85°. In Säuren leichter löslich als in Wasser. Indifferent. Seine Constitution wird wahrscheinlich durch die verdoppelte Formel versinnlicht $O\langle\begin{smallmatrix}N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N\\ N.C_6H_5 \quad C_6H_5\,N\end{smallmatrix}\rangle O$ (ALEXEJEW).

m-Azoxybenzoldisulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2N_2O$. *Darstellung.* Man kocht m-Nitrobenzolsulfonsäure mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (BRUNNEMANN, *A.* 202, 340). — Gelbe mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von trocknem Brom, wässriger salpetriger Säure und SO_2 nicht verändert. Natriumamalgam oder $(NH_4)_2S$ reduciren zu Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür zu Hydrazobenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_7 + 2H_2O$. Schiefrhombische, bräunliche Prismen. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe oder orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Gelbrothe, rhombische Prismen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 20° 2,5188 g wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.Cl)_2$. Gelbrothe, schiefrhombische Säulen (aus Toluol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Amid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.NH_2)_2$. Gelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 273°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

2. Azoxytoluol $C_{14}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N_2O$. 1. o-Azoxytoluol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557).

Dichlor-o-Azoxytoluol $C_{14}H_{12}Cl_2X_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Chlornitrotoluol (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128°.

2. p-Azoxytoluol. *Darstellung.* Man trägt allmählich 22 Thle. Natriumamalgam (mit 4% Na) in die Lösung von 1 Thl. p-Nitrotoluol in 6 Thln. Alkohol ein (MELMS, *B.* 3, 551). Es entstehen Azoxytoluol und Azotoluol, die man durch Alkohol trennt. Azoxytoluol ist in Alkohol viel leichter löslich als Azotoluol. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 70°. Nach PETRIEW, (*Z.* 1870, 30) bildet das p-Azoxytoluol rothe Blättchen und schmilzt bei 59°. — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam oder Schwefelammonium in Hydrazotoluol übergeführt. Zerfällt bei der Destillation in Azotoluol und Toluidin.

Bromazoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O$. *Bildung.* Aus Azoxytoluol und Brom (MELMS). — Kleine, hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromazoxytoluol $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$. *Bildung.* Aus Azoxytoluol und Brom (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Nadeln. Schmelzp.: 138°. In Alkohol schwierig löslich.

Nitroazoxytoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroazoxytoluol,

beim Erwärmen von Azoxytoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitroazoxytoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2O$. *Bildung.* Siehe Nitroazoxytoluol (PETRIEW). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Nitroazoxytoluol).

Trinitroazoxytoluol $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Aus Azotoluol (PETRIEW, *Z.* 1869, 264) oder Azoxytoluol (*B.* 6, 557) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 201°. Fast unlöslich in Alkohol; löslich in Salpetersäure und Benzol.

Diamido-p-Azoxytoluol $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitro-p-Toluidin in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* 11, 1452). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Zweisäurige Base. Geht durch mehr Natriumamalgam in Diamidoazotoluol und Diamidohydrazotoluol über.

$C_{14}H_{16}N_4O.2HCl$. Gelbbraun, schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}N_4O.2HCl.PtCl_4$.

XV. Azoderivate $C_nH_{2n-14}N_2 = \begin{matrix} C_nH_{2n-7}N \\ \| \\ C_nH_{2n-7}N \end{matrix}$.

Die Azoderivate entstehen bei der Reduktion der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$ mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam; ferner bei der Oxydation des Anilins und seiner Homologen mit Chlorkalk, CrO_3, alkalischer Chamäleonlösung, mit Bleioxyd SCHIHUZKY, *B.* 7, 1454) oder mit Wasserstoffsuperoxyd (LEEDS, *B.* 14, 1383) und bei der Oxydation der Hydrazoderivate (s. d.). Die Azoderivate sind gelbe oder rothe, krystallisirbare, indifferente Körper, unlöslich in Wasser und zum Theil ohne Zersetzung destillirbar (Unterschied von den Azoxyverbindungen). Oxydationsmittel (CrO_3, NHO_3) führen sie in Azoxyderivate über, Reduktionsmittel (Schwefelammonium) erzeugen Hydrazoderivate. Vermöge ihrer indifferenten Natur liefern die Azoderivate mit Chlor und Brom Substitutionsprodukte und verbinden sich mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren.

Sehr eigenthümlich ist die Entstehungsweise von Monoamidoderivaten durch Versetzen von Diazoamidoderivaten mit Salzen von Basen. So entsteht aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem Anilin salzsaures Amidobenzolazotoluol. $CH_3.C_6H_4.N:N.NH(C_6H_4.CH_3) + C_6H_5.NH_2.HCl = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4(NH_2) + CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus Diazoamidobenzol und salzsaurem Anilin entsteht natürlich salzsaures Amidoazobenzol. Daraus erklärt sich, warum bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anilin u. s. w. direkt Amidoazoderivate gebildet werden können. Die salpetrige Säure erzeugt nämlich zunächst ein Azoamidoderivat, und dieses tritt, im Momente des Freiwerdens, mit noch unverändertem Anilin in Wechselwirkung. Die entstehenden Amidoazokörper scheinen ausschliefslich der p-Reihe anzugehören. Daher entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in Anilin o- und m-Toluidin Amidoazokörper, nicht aber beim Einleiten von HNO_2 in p-Toluidin (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 475). Die p-Stelle ist im p-Toluidin schon besetzt, und daher setzt sich dieser Körper nicht mit Diazoamidokörpern um. Auch p-Diazoamidotoluol bildet mit Anilin, o- und m-Toluidin, leicht Amidoazoderivate, nicht aber mit p-Toluidin (NIETZKI, *B.* 10, 664).

Diamidoderivate der Azokörper entstehen leicht durch Zusammenbringen von Diazosalzen mit zweisäurigen Basen. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5N:N.C_6H_3(NH_2)_2.HNO_3$. Die Reaktion erfolgt aber in diesem Falle nur, wenn das angewandte Diaminsalz eine m-Verbindung ist. Die entstandenen Salze (Chrysoïdine) zeichnen sich durch ein intensives Färbevermögen aus. Die Chrysoïdinbildung kann daher als eine empfindliche Reaktion auf m-Diamidoderivate dienen.

1. Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ = *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali (MITSCHERLICH, *A.* 12, 311) oder mit Natriumamalgam (WERIGO, *A.* 135, 176; ALEXEJEW, *Bl.* 1, 324). Die Angabe NOBLE'S, (*A.* 98, 253), dass bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Essigsäure und überschüssigem Eisen Azobenzol entstehen soll, fand ALEXEJEW nicht bestätigt. Bei überschüssigem Eisen zerfällt vielmehr das gebildete Anilin (resp. Nitrobenzol) in Ammoniak und Benzol (SCH.-KESTNER, *J.* 1862, 414). Dahingegen wirkt Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol, bei Gegenwart von

wenig Kali oder Natron, wie Natriumamalgam ein. Es entsteht Azobenzol und dann Hydrazobenzol (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Auch bei der Destillation von Nitrobenzol mit Kalihydrat entsteht Azobenzol, neben NH_3 und Anilin (MERZ, CORAY, *B.* 4, 981). Azobenzol entsteht ferner bei der Oxydation von Anilinsalzen mit Chamäleonlösung (GLASER, *A.* 142, 364). Verwendet man eine alkalische Chamäleonlösung, so treten gleichzeitig NH_3 und Oxalsäure auf (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 10, 1936; 11, 1202). Beim Ueberleiten von Anilindämpfen über Bleioxyd, das zum Dunkelrothglühen erhitzt ist, entsteht Azobenzol (SCHICHUZKY, *Ж* 6, 245). Ebenso bei der Oxydation von Anilin mit Chlorkalk (SCHMITT) und beim Erwärmen von Nitrosobenzol mit Anilinacetat (BAEYER, *B.* 7, 1638). $C_6H_5(NO) + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2N_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Zu einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol giebt man etwas Natronlauge und dann Zinkstaub. Da hierbei auch Hydrazobenzol entsteht, so leitet man in die alkoholische Lösung des Gemisches salpetrige Dämpfe (ALEXEJEW, Dissertation KIJEW, (1867), 30). — 1 Vol. Anilin (100 ccm) wird in 2 Vol. $CHCl_3$ gelöst und ziemlich rasch Chlorkalk (entsprechend 2 At. wirksamen Chlors auf 1 Mol. Anilin), der mit 2 Vol. Chloroform angerührt ist, eingetragen. Das $CHCl_3$ wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht, so lange noch Azobenzol überdestillirt (SCHMITT, *J. pr.* (2) 18, 196). — Das Azobenzol krystallisirt man aus Ligroïn um (ALEXEJEW, *Z.* 1867, 33). — Man destillirt 1 Thl. Azoxybenzol mit 3 Thln. Eisenfeile (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 329).

Orangerothe, monokline Blättchen (MARIGNAC, *J.* 1855, 642). Spec. Gew. = 1,203 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Dampfdichte = 6,5 (Theorie = 6,3) (HOFMANN, *A.* 115, 362). Schmelzp.: 68° (GRIESS, *B.* 9, 134). Siedep.: 293° (MITSCHERLICH). 100 ccm einer Lösung, in Alkohol (spec. Gew. = 0,82) halten bei 20° 4,34 g. In Ligroïn dreimal leichter löslich (ALEXEJEW). Azobenzoldampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Diphenyl, Chrysen, Anthracen, Stickstoff, CNH und NH_3 (CLAUS, *B.* 8, 37). — In essigsaurer Lösung, mit CrO_3 auf 200° erhitzt, entsteht Azoxybenzol (PETRIEW). Concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitro-, Dinitroazobenzol und schliefslich Trinitroazoxybenzol. Von Schwefelammonium oder Zinkstaub wird es zu Hydrazobenzol reducirt. Alkoholische schweflige Säure erzeugt Benzidin; ebenso wirkt conc. Salzsäure bei 100—115° (ZININ) und noch leichter HBr oder HJ (WERIGO). Bei 130° entstehen (mit Salzsäure) Benzidin, Anilin, p-Chloranilin u. a. Produkte (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 314). Wird, in alkoholischer Lösung, von Zinnchlorür zu Benzidin und δ-Diamidodiphenyl reducirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 483). — Zinkäthyl wirkt lebhaft ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Körpers $NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5)$; derselbe wird durch Wasser in Anilin, Aether und ZnO zerlegt (FRANKLAND, LOUIS Soc. 37, 560). I. $(C_6H_5N)_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5) + C_2H_4 + C_2H_6$; — II. $NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5) + H_2O = NH_2(C_6H_5) + ZnO + C_2H_6$. — Azobenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150°, so entsteht eine Disulfonsäure, bei 210° aber eine krystallisirte Sulfinsäure (?) (JANOVSKY, *M.* 2, 223).

Additionsprodukte. **Benzolazobenzol** $C_6H_6.C_{12}H_{10}N_2$. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Azobenzol in Benzol (SCHMIDT, *B.* 5, 1106). — Rothe, schiefrhombische Prismen. Verliert an der Luft das Benzol. Schmilzt, im zugeschmolzenen Röhrchen, bei 38°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf 300° entsteht Perchlorbenzol, und ebenso erhält man mit Brom schliefslich Perbrombenzol (RUOFF, GESSNER). — Azobenzol verbindet sich nicht mit Toluol.

$2C_{12}H_{10}N_2.3HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Azobenzol in CS_2 (WERIGO, *A.* 165, 207). — Gelb, krystallinisch. Verliert rasch die Salzsäure. — $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$. *Darstellung.* Wie die salzsaure Verbindung (WERIGO). — Carminrothe, krystallinische Masse. Verliert an der Luft Bromwasserstoff. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $C_{12}H_{10}N_2.Br_6$. *Darstellung.* Man löst je 1 g Azobenzol in 6—7 ccm Chloroform und giebt allmählich $1^1/_2$ ccm Brom hinzu (WERIGO, *A.* 165, 212). — Grofse, dunkelrothe Prismen. Zersetzen sich sehr rasch an der Luft. Alkohol entzieht den Krystallen alles Brom. — $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PBr_5 auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzid oder von Brom auf eine Lösung von $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$ in Chloroform (WERIGO, *A.* 165, 203). — Gelbe, blättrige Krystalle. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether oder Silbersalzen hinterbleibt Azobenzol. — Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Azobenzol in Benzol bekam WERIGO Krystalle von derselben Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$, die er aber für verschieden von den obigen hält (?).

Substitutionsprodukte. **Dichlorazobenzol** $(C_6H_4Cl)_2N_2$. 1. m-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Dichlorhydrazobenzol in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625). — Lange, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. p-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kali (SWERTSCHEWSKY); beim Eintragen von p-Dichlorazozybenzol in

rauchende Schwefelsäure (HEUMANN, *B.* 5, 913); beim Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Dichlorhydrazobenzol an der Luft (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). — Seideglänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibromazobenzol $C_{12}H_8Br_2N_2$. 1. m-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromhydrazobenzol mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 9, 1407). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

2. p-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Uebergießen von Azobenzol mit Brom (WERIGO, *A.* 135, 178) oder beim Behandeln von p-Bromnitrobenzol mit alkoholischem Kali (WERIGO, *A.* 165, 199). — Große, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromazobenzol $C_{12}H_6Br_4N_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine concentrirte, heiße, alkoholische Lösung von Azobenzol (WERIGO, *A.* 165, 200). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 320°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leicht in kochendem Xylol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nicht angegriffen.

Dijodazobenzol $C_{12}H_8J_2N_2$. 1. m-Dijodazobenzol. *Bildung.* Aus m-Dijodhydrazobenzol und Eisenchlorid (GABRIEL, *B.* 9, 1410). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 150°.

2. p-Dijodazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dijodhydrazobenzol mit alkoholischem Eisenchlorid oder beim Lösen von p-Dijodazoxybenzol in warmer, conc. Schwefelsäure (GABRIEL). — Röthliche Schuppen. Schmelzp.: 237°.

Nitroazobenzol $C_{12}H_9(NO_2)N_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 73). — Blassorangegelbe Nadeln. In Alkohol weniger löslich als Azobenzol, aber leichter als Dinitroazobenzol.

Dinitroazobenzol $C_{12}H_8(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure in der Wärme (LAURENT, GERHARDT). — Kleine orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol und Aether. Geht bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte, in Dinitrohydrazobenzol, bei Siedehitze in Diamidohydrazobenzol über.

Trinitroazobenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine heiße alkoholische Lösung von Trinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ (E. FISCHER, *A.* 190, 133). — Dunkelrothe, feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in $CHCl_3$, etwas schwerer in heißem Alkohol. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird Anilin gebildet.

Ein isomeres(?) Trinitroazobenzol entsteht bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54), neben Trinitroazoxybenzol (PETRIEW, *Z.* 1870, 265). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Leichter in Alkohol und Salpetersäure löslich als Trinitroazoxybenzol.

Dichlornitroazobenzol $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dichlornitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1184). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 210°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dibromtrinitroazobenzol $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Dibromazobenzol und rauchender Salpetersäure (WERIGO, *A.* 165, 191). — Krystallinisch. Schmelzp.: 174°. In Alkohol sehr schwer löslich.

p-**Amidoazobenzol** (Amidodiphenylimid) $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4(NH_2).N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidohydrazobenzol, bei der Reduktion von Nitroazobenzol mit Schwefelammonium (SCHMIDT, *B.* 5, 480). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Anilinlösung in der Hitze (GRIESS, MARTIUS, *Z.* 1866, 132; vrgl. MÈNE, *J.* 1861, 496); aus Anilin und zinnsaurem Natron (SCHIFF, *A.* 127, 346). Beim Einleiten von Bromdampf in Anilin, neben Bromanilin (KEKULÉ, *Z.* 1869, 688). Aus Diazoamidobenzol $C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5)$ und Anilinsalzen in der Kälte (KEKULÉ, *Z.* 1866, 689), $C_6H_5N:N + NH(C_6H_5) + C_6H_5(NH_2).HCl = C_6H_5N:N.C_6H_4(NH_2) + NH_2(C_6H_5).HCl$. [Bei dieser Reaktion tritt der Anilinrest $C_6H_4(NH_2)$ vermittelst des Kohlenstoffs an die Stelle von $NH(C_6H_5)$]. Da wieder Anilinsalz entsteht, so genügt eine kleine Menge Anilinsalz um Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln. — *Darstellung.* Man lässt reines Diazoamidobenzol mit Alkohol und $^1/_{10}$ — $^1/_2$ Thl. salzsaurem Anilin 2—3 Tage stehen, setzt Salzsäure hinzu und kocht, wodurch violettblaue Nadeln von salzsaurem Amidobenzol ausfallen (KEKULÉ). — 1 Thl. Anilin wird in 3 Thln. Alkohol gelöst und in die erwärmte Lösung ein rascher Strom salpetriger Säure geleitet, bis die Lösung tief roth geworden ist. Dann fällt man mit stark überschüssiger, conc. Salzsäure. — 1 Thl. Anilin-

niumt und 3 Thln. zinnsaures Natron werden mit 100 Thln. Wasser auf 100° erwärmt und dann allmählich Natronlauge zugegeben. Sobald Säuren einer Probe eine tiefrothe Farbe ertheilen, lässt man erkalten und fällt mit Salzsäure (GRIESS, MARTIUS). — Zur Reinigung wird das salzsaure Salz aus sehr viel siedender, stark verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und dann mit Ammoniak zerlegt. Das freie Amidoazobenzol krystallisirt man aus heißem, stark verdünntem Alkohol um.

Gelbe, rhombische Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 123°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Aether und heißem Alkohol. Schwache, einsäurige Base: die Salze verlieren durch viel Wasser die Säure. Die schwachsauren Lösungen der Base färben Wolle und Seide intensiv gelb (Anilingelb). — Beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon; von Zinn und Salzsäure wird es in Anilin und p-Phenylendiamin gespalten (M., G.).

Salze: MARTIUS, GRIESS. — $Ag(OH).(C_{12}H_{11}N_3)_2$. — $C_{12}H_{11}N_3.HCl$. Blauviolette Nadeln oder Schuppen (aus siedender, wässriger Salzsäure). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{11}N_3.HNO_3$. — $(C_{12}H_{11}N_3)_2.H_2SO_4$ und $(C_{12}H_{11}N_3)_2.C_2H_2O_4$ sind in Wasser und auch in rauchender Salpetersäure schwer löslich. — Das oxalsaure Salz findet als „Anilingelb" Verwendung in der Färberei.

Dinitro-m-Amidoazobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitranilin mit 1 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Kaliumnitrit (HALLMANN, *B.* 9, 389). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—176°. In Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Aether, $CHCl_3$. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 130°, unverändert.

Dimethylamidoazobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salpetersaurem Diazobenzol und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 115°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt verflüchtigen. — Das salzsaure Salz bildet purpurrothe, haarfeine Nadeln.

Aethylamidoazobenzol. Jodäthyl, mit einer alkoholischen Lösung von Amidoazobenzol längere Zeit in der Kälte in Berührung, erzeugt das Jodür $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3.HJ$. Wirken dagegen beide Körper bei 100° ein, so wird Aethylanilin gebildet (MARTIUS, GRIESS).

Phenylamidoazobenzol $C_{18}H_{15}N_3$. 1. Azodiphenylblau $C_{12}H_{10}(C_6H_5)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile von Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol auf 160° (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 472). $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{18}H_{15}N_3.HCl + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Nitrobenzol auf 210° und mit Azoxybenzol auf 230° (DECHEND, WICHELHAUS, *B.* 8, 1613). $2C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = C_{18}H_{15}N_3 + 2H_2O$; — $C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{15}N_3 + H_2O$. — Dunkelbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe. Einsäurige Base. Die Salze sind blau. Das salzsaure Salz zerfällt bei 215° in Salmiak und Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2$ (W., D.).

$C_{18}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelblau, schwach krystallinisch, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{18}H_{15}N_3.HJ$. — Pikrat $C_{18}H_{15}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blaues Pulver, unlöslich in Wasser und Aether.

2. Violanilin entsteht bei der Oxydation von reinem Anilin (LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT). Ist möglicherweise identisch mit Azodiphenylblau.

3. Phenylamidoazobenzol $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Diazobenzolchlorid. $(C_6H_5)_2NH + C_6H_5N_2Cl = C_{18}H_{15}N_3 + HCl$ (WITT, *B.* 12, 259). — *Darstellung.* 17 g Diphenylamin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung 14 g Diazobenzolchlorid, gelöst in 50 ccm Alkohol, eingetragen. Die freiwerdende Salzsäure wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit alkoholischem Trimethylamin gebunden. [Ueberschüssiges $N(CH_3)_3$ färbt die Lösung gelb]. Man fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und leitet Salzsäuregas ein. Das gefällte Salz löst man in Alkohol, giebt 50 ccm Amylnitrit und 25 ccm Eisessig hinzu, erwärmt gelinde, kühlt dann ab und filtrirt das Nitrososalz ab. Dasselbe wird, nach dem Waschen mit Alkohol, mit einem Gemische gleicher Volume Alkohol und Salzsäure gekocht, die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aetheralkohol krystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, zerfließlich in Benzol. Giebt beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub Amidodiphenylamin. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Säuren violett und scheidet dann die Salze in grauen Krystallen ab.

Nitrosophenylamidoazobenzol $C_6H_5.N(NO).C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylamidoazobenzol, Amylnitrit und Essigsäure (s. oben). — Orangerothe, flache Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5N{:}N.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit m-Phenylendiamin fällt salpetersaures Diamidoazobenzol nieder (HOFMANN, *B.* 10, 213). $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Aus salpetersaurem Diazobenzol und p-Phenylendiamin entsteht in dieser Weise kein Farbstoff. — Die freie Base, aus den Salzen mit NH_3 oder NaOH abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Fäden. Schmelzp.: 110° (H.); 117,5° (WITT, *B.* 10, 656). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird Phenol gebildet, und es entweicht etwas Stickstoff (WITT). Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 150° in Triamidobenzol und Anilin (GRIESS, *B.* 10, 390). Die Salze lösen sich mit gelber Farbe in Wasser; durch stark überschüssige Säure entstehen carminroth gefärbt saure Salze. Die Salze krystallisiren in anthracitschwarzen Oktaëdern oder in langen, blutrothen Prismen. Bei raschem Erkalten ihrer Lösungen scheiden sich die Krystalle als hochrothe Gallerte aus. — Verhalten: WITT.

$C_{12}H_{12}N_4.HCl$ (käufliches Chrysoïdin). Schwarzgraue Krystalle, die beim Zerreiben ein rothes Pulver bilden. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösungen sind tief orangeroth gefärbt. — $(C_{12}H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Rothe Nadeln.

Dimethylchrysoïdin. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und Jodmethyl (WITT). — Die freie Base bildet undeutliche Krystalle.

Diacetylchrysoïdin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{12}H_{10}(C_2H_3O)_2N_4$. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und Essigsäureanhydrid (WITT). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 250,5°.

Chrysoïdinsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_4(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chrysoïdin mit conc. H_2SO_4 auf 100° (WITT). — Rothe Krystalle, fast unlöslich in Wasser, löslich in conc. HCl mit carminrother Farbe. — $Ba(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2$. Goldglänzende, braune Krystallschuppen.

Triamidoazobenzol (Phenylenbraun) $C_{12}H_{13}N_5 = C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$. *Bildung.* Versetzt man eine kalte, verdünnte, völlig neutrale Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin mit einer neutralen Lösung eines Nitrites, so fällt krystallinisches, dunkelrothes Phenylenbraun nieder (CARO, GRIESS, *Z.* 1867, 278). $2C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$. Der Niederschlag wird mit conc. Salzsäure behandelt, wodurch ein theerartiges Gerinnsel von salzsauren Salzen ausfällt, dass man durch NH_3 zerlegt. Es fällt ein Gemenge von 3 Basen aus, dem man durch Auskochen mit Wasser das Triamidoazobenzol entzieht. — Gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zweisäurige Base. Färbt thierische Gewebe gelb oder rothgelb. Durch Eintauchen in Salzsäure geht die Färbung in rothbraun über. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl$. Rothbraune Warzen. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl.PtCl_4$.

Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_9N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azobenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 130° (GRIESS, *A.* 154, 208; vrgl. *A.* 131, 89). — Grofse, tief orangerothe Blätter. Verliert das Krystallwasser zum Theil über Schwefelsäure. Schmelzp.: 127° (JANOVSKY, *M.* 2, 221). 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 17 Thln. Wasser (JANOVSKY). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Kaliumsulfit und Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O$. Schwefelammonium erzeugt Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)$. — Sehr starke einbasische Säure; treibt HCl und HNO_3 aus den Salzen aus. Die azobenzolsulfonsauren Salze sind meist schwer löslich. — $K.C_{12}H_9N_2SO_3 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{12}H_9N_2SO_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz und PCl_5 (SKANDAROW, *Z.* 1870, 643). — Orangegelbe Warzen (aus Aether). Unlöslich in Wasser und wird durch kochendes Wasser nur sehr schwer zerlegt. Wird von Weingeist zersetzt, ohne einen Ester zu bilden.

Amid $C_{12}H_9N_2SO_2.NH_2$. Orangegelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol (SKANDAROW).

Azobenzoldisulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6$. 1. m-Azobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzolsulfonsaurem Natron mit Natriumamalgam (CLAUS, MOSER, *B.* 11, 762). — *Darstellung.* 1 Thl. m-nitrobenzolsulfonsaures Kalium wird in 6 Thln. H_2O gelöst und etwas mehr als das halbe Volumen des Kaliumsalzes an Zinkstaub und conc. Kalilauge hinzu gefügt. Man erwärmt, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 und dampft ein. Das sich ausscheidende azobenzoldisulfonsaure Kalium reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 332).

Die freie Säure krystallisirt in blassgelblichen, monoklinen Prismen. Zerfliefslich; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind gelb bis dunkelroth. — Salze:

MAHRENHOLTZ, GILBERT. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Na_2.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. — $K_2\bar{A}$. Rothgelbe Nadeln; krystallisirt auch mit Krystallwasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (?). Kleine, gelbe Warzen.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2S_2O_6 = (C_2H_5)_2C_{12}H_8N_2S_2O_6$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (M., G.). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Chlorid $C_{12}H_8N_2.S_2O_4.Cl_2$. Rubinrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166° (M., G.); 145° (CLAUS, MOSER).

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 295° (MAHRENHOLTZ, GILBERT). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Behandelt man das Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man ein aus Alkohol in kleinen rothgelben Nadeln krystallisirendes Amid $C_{12}H_{12}N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Dasselbe schmilzt bei 254°, löst sich kaum in Wasser und sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337).

2. p-Azobenzoldisulfonsäure $(SO_3H)C_6H_4.N_2.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Anilinsulfonsäure mit (4procentiger) Kaliumpermanganatlösung, in der Kälte (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264). — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Rothe Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Wird durch Zinnchlorür entfärbt (infolge der Bildung von Hydrazosalz?).

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Amids der p-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 176°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

3. α-Azobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Eintragen von Azobenzol in (5—8 Thle.) auf 130° erhitzte rauchende Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1356; vrgl. JANOWSKY, *M.* 2, 221). Nach beendetem Eintragen erhitzt man das Gemisch noch 2 Stunden lang auf 150—170°, neutralisirt dann mit Kalk und zerlegt das Calciumsalz durch K_2CO_3. Erst krystallisirt das Calciumsalz der α-Säure (L.). — Zerfließliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $1H_2O$ (L.). Hält $2H_2O$, die langsam über H_2SO_4 entweichen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 169° (J.). Giebt mit Zinnchlorür Hydrazobenzoldisulfonsäure.

Salze: LIMPRICHT. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Ziemlich große, rothe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Hält $3H_2O$ (J.). — $Ca.\bar{A}$. Krystallinischer, gelbrother Niederschlag. — $Ba\bar{A}$. Mikroskopische, orangegelbe Warzen (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (L.), schwer löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in hochrothen, warzenförmig vereinigten, kleinen Prismen. Krystallisirt auch wasserfrei. — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Braune Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangerother Niederschlag (J.); krystallirt aus heißem Wasser in dunkelrothen Wärzchen.

Chlorid $C_{12}H_8N_2(SO_2.Cl)_2$. Kurze, breite, braunrothe Nadeln (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 220—222° (L.).

Amid $C_{12}H_8N_2(SO_2.NH_2)_2$. Feine, gelbröthliche Blättchen oder Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

4. β-Azobenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Siehe die α-Säure (LIMPRICHT). — Syrup. Giebt mit $SnCl_2$ keine Hydrazobenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Tiefgelbe Nadeln; fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich. — Das Baryumsalz bildet gelbe Nadeln, die sich sehr leicht in heißem Wasser und etwas weniger in kaltem lösen. Das Bleisalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_2\bar{A} + H_2O$ (?). Gelber Niederschlag; leicht löslich in heißem Wasser und daraus in Blättchen krystallisirend.

Chlorid $C_{12}H_8N_2(SO_2.Cl)_2$. Krystallwarzen (aus Benzol); feine rothe Nadeln (aus Aether und CS_2). Schmelzp.: 123—125°.

Amid $C_{12}H_8N_2(SO_2.NH_2)_2$. Feine gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist.

Azobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2N_2$. 1. α-Säure. *Darstellung.* Durch Kochen des Baryumsalzes der α-Nitrobenzoldisulfonsäure mit Zinkstaub und conc. Barytwasser (REICHE, *A.* 203, 64). — Erstarrt im Vacuum über H_2SO_4 krystallinisch. Zerfließlich. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Giebt mit Zinnchlorür Hydrazobenzoltetrasulfonsäure. — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 5H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ein Chlorid konnte nicht dargestellt werden.

2. β-Säure $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von β-Nitrobenzoldisulfon-

säure mit Barytwasser und Zinkstaub (REICHE, *A.* 203, 70). — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3H_2O$. Röthliche Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 4H_2O$ Gelbrothe, flache Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.\bar{A} + xH_2O$. Kaum krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_6N_2(SO_2.Cl)_4$. Breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Amid $C_{12}H_6N_2(SO_2.NH_2)_4$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 222°. Löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; ziemlich schwer löslich in heifsem Weingeist.

p-Dichlorazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Cl_2N_2.SO_3H + xH_2O$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von p-Dichlorazobenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1183). — Feine, rothgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Alle Salze — sogar die Alkalisalze — sind schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_{12}H_7Cl_2N_2SO_3$ (bei 130°). Goldglänzende Blättchen.

Dibromazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_2N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Dibromhydrazobenzol und rauchender Schwefelsäure (WERIGO, *A.* 165, 196). Gelbe Krystalle. Scheint trimorph zu sein. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz bildet orangegelbe Nadeln. Es ist in Wasser weniger löslich als die Säure und noch weniger in Alkohol. — Das Silbersalz ist ein gelbes, amorphes, sehr schwer lösliches Pulver.

Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{14}H_{15}N_3SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfonsäure (aus p-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure bereitet) und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). — Violettglänzende, kleine Blättchen.

Diphenylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{18}H_{15}N_3SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfonsäure und Diphenylamin (WITT, *B.* 12, 262). — Stahlgraue, haarfeine Nadeln. In Wasser wenig löslich, etwas mehr in Alkohol und Eisessig. Die Salze sind meist schwer löslich, nur das Trimethylaminsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Wasser sehr leicht löslich. — Das Anilinsalz geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin über in Indulin $C_{18}H_{15}N_3$. — Die freie Säure giebt beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub Amidodiphenylamin. — $K.C_{18}H_{14}N_3SO_3$. Goldgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. (Im Handel als „Tropaeolin 00“).

2. Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = (CH_3.C_6H_4)_2N_2$.

1. o-Azotoluol. *Bildung.* Aus o-Nitrotoluol und Natriumamalgam oder Zinkstaub (PETRIEW, *Dissertation (russisch), Odessa* (1872), 56). Aus o-Toluidin und Chamäleonlösung, neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1203). — Rothe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 55° (H., D.); 137° (KISEL, *Ж.* 12, 360). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit HBr oder HJ im Rohr. PETRIEW hat folgende Derivate dargestellt:

$C_{14}H_{13}BrN_2$. — $C_{14}H_{12}Br_2N_2$. — $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$ Schmelzp.: 63—67°. — $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$ Schmelzp.: 142°. — $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$. Zersetzt sich, ehe es schmilzt. Ueberschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) erzeugt Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°). — $C_{14}H_{13}N_2(SO_3H) + 3H_2O$. Leicht lösliche, rothe Nadeln.

2. m-Azotoluol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotoluol mit alkoholischem Kali und Zinkstaub (BARSILOWSKY, *A.* 207, 114), mit Natriumamalgam, oder mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1625). — Orangerothe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 51° (G.), 54—55° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. p-Azotoluol. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 527; WERIGO, daselbst; ALEXEJEW, *Z.* 1866, 269). Aus p-Toluidin und Chamäleonlösung, neben einer isomeren Verbindung (BARSILOWSKY, *A.* 207, 103) und neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1204); beim Behandeln von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 553). — *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. p-Toluidin mit 4 Thln. Chloroform und Chlorkalk (SCHMITT, *J. pr.* [2] 18, 198; vrgl. Azobenzol). — Man löst 1 Thl. Nitrotoluol in 10 Thln. Alkohol und setzt nach und nach 22 Thle. Natriumamalgam (mit 4 % Na) hinzu. Das freie Natron wird mit Essigsäure abgestumpft (MELMS, *B.* 3, 550).

Orangegelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 144° (PETRIEW, *B.* 6, 556). Reichlich löslich in Aether und Ligroïn, weniger in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nur langsam in Hydrazotoluol verwandelt.

Bromazotoluol $C_{14}H_{13}BrN$. *Bildung.* Aus p-Azotoluol und Brom (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in

Benzol und $CHCl_3$. Die Angaben von WERIGO (*Z.* 1865, 631; 1866, 196) beziehen sich auf rohes, toluidinhaltiges Azotoluol.

Nitroazotoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroazotoluol, beim Erwärmen von Azotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Löst man das Produkt in Alkohol, so krystallisirt zunächst das Dinitroderivat und dann das Mononitroderivat (PETRIEW, *B.* 6, 557). Durch stärkere Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) geht Azotoluol in Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°) über. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°.

Dinitroazotoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2.N_2$. *Bildung.* Siehe Nitroazotoluol (PETRIEW). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Amidobenzol-p-Azotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_7H_7.N:N.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* p-Diazoamidotoluol (bereitet durch Verdunsten in mäfsiger Wärme eines Gemenges von 2 Thln. p-Toluidin, 1 Thl. Isoamylnitrit und 8—10 Thln. Aether) wird in 8—10 Thln. Alkohol gelöst und etwas mehr als die theoretische Menge salzsauren Anilins hinzugefügt (NIETZKI, *B.* 10, 666). Nach 4—5stündigem Stehen giebt man viel verd. HCl hinzu und kocht, wodurch das salzsaure Salz ausfällt. — Lange, dunkelgelbe, blauschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 147°. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Rosenrothe, rhombische Täfelchen. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.Ag.OH$. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung der Base wird mit wässrigem Silbernitrat versetzt. — Goldgelbe Schuppen.

Amidoazotoluole $C_{14}H_{15}N_3 = (C_7H_7)N:NC_7H_6(NH_2)$. 1. o-Amidoazotoluol ($CH_3$:N —N:$CH_3$:$NH_2$ = 1 : 2 — 5[1] : 1[1] : 2[1]). *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in o-Toluidin, lässt einige Stunden stehen und kocht dann mit verd. Salzsäure aus (NIETZKI, *B.* 10, 662). — Goldglänzende Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Blass orangegelbe Täfelchen. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

2. m-Amidoazotoluol (CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 — 5′ : 1′ : 2′). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Toluidin mit salpetriger Säure (NIETZKI, *B.* 10, 1155). — Goldgelbe, breite Nadeln. Schmelzp.: 80°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelstahlblaue Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

3. o-Amido-p-Azotoluol (CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 1 : 4 — 5′ : 1′ : 2′). *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem o-Toluidin (NIETZKI). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt mit Zinn und Salpetersäure in o-Toluidin und p-Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ (Schmelzp.: 64°) (NIETZKI, *B.* 10, 832). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Zinnoberrothe Nadeln. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

4. m-Amido-p-Azotoluol (CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 1 : 4 — 6′ : 1′ : 3′). *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem m-Toluidin, in alkoholischer Lösung (NIETZKI, *B.* 10, 1156). — Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Kleine, stahlblaue Blätter. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Diamidoazotoluol (Azotoluidin $C_{14}H_{16}N_4$). 1. Symmetrisches $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diamidohydrazobenzol, bei längerem Behandeln einer Lösung von o-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 77,5°) in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). Es ist in Alkohol viel leichter löslich als das Diamidohydrazotoluol. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2. Unsymmetrisches $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $C_{14}H_{16}N_4.HNO_3$ entsteht aus p-Diazotoluolnitrat und m-Toluylendiamin (HOFMANN, *B.* 10, 218). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Entspricht dem Chrysoïdin (S. 973). — $C_{14}H_{16}N_4.HCl$. Rothe Nadeln. — $(C_{14}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Azotoluolsulfonsäure $C_{14}H_{13}N_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Azotoluol in rauchender Schwefelsäure (MELMS, *B.* 3, 550). — Kleine, gelbe Blättchen, löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

Azotoluoldisulfonsäuren. 1. o-Azotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickelung eintritt (NEALE, *A.* 203, 74). — Lange Prismen. Verkohlt bei 180°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Kochen mit Zinnchlorür in Hydrazotoluoldisulfonsäure über.

$K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,2° 2,7808 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, rothe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,2° 118 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, rothe Prismen; schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.Cl)_2$. Schmelzp.: 220°. Sehr schwer löslich in Aether. Krystallisirt aus Benzol mit 2 Mol. C_6H_6 in langen, feinen, rothen Prismen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.NH_2)_2$. Rothes Pulver. Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. p-Azotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickelung eintritt (NEALE, *A.* 203, 80). — Braune, undeutliche Rhomboëder. Verkohlt bei 190°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge in p-Amido-o-Toluolsulfonsäure über.

$K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Krystalle. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Hell orangegelbe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18° 0,075 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Leicht lösliche, dunkelbraune Krystalle.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.Cl)_2$. Tiefrothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 194°.

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.NH_2)_2$. Krystallinisch, gelb. Schmelzp.: 270°. Leicht löslich in Weingeist.

Isomeres Azotoluol (Tri-p-Toluylentriamin) $C_{21}H_{21}N_3 = (C_7H_6)_3N_3H_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p-Azotoluol, beim Oxydiren von p-Toluidin mit Chamäleonlösung oder besser mit Kali und rothem Blutlaugensalz (BARSILOWSKY, *A.* 207, 102). Entsteht, neben Tolyltri-p-Toluylentriamin, beim Versetzen einer Lösung von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *Soc.* 37, 546). — *Darstellung.* Der (nach PERKIN) erhaltene Niederschlag wird mit Benzol ausgezogen, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das weniger lösliche Tritoluylentriamin ab. — In eine verdünnte Lösung von Toluidinsulfat wird eine verdünnte Lösung von 1 Thl. KHO und 3 Thln. rothem Blutlaugensalz allmählich eingetragen, bis der rothe Niederschlag dunkel zu werden beginnt. Dann filtrirt man und behandelt den gewaschenen Niederschlag, nach dem Trocknen, mit kaltem Alkohol. Das Ungelöste besteht aus Azotoluol und doppelt so viel der isomeren Verbindung, die in Aether und Ligroïn schwerer löslich ist als p-Azotoluol (BARSILOWSKY).

Rothe, hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 244—245° (B.); schmilzt bei 216—220° unter Zersetzung (P.). Sehr wenig löslich in Ligroïn und Alkohol, leichter in Aether und CS_2. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Geht durch alkoholisches Schwefelammonium in ein Hydrazotoluol über. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4—1,48) erzeugt ein Trinitroazoxytoluol, das über 350° schmilzt. Wird von Säuren sehr leicht verändert.

$(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Chokoladenbrauner Niederschlag (P.).

Tolyltri-p-Toluylentriamin $C_{28}H_{27}N_3 = (C_7H_6)_3(C_7H_7)N_3H_2$ (?). *Bildung* und *Darstellung* siehe Tri-p-Toluylentriamin (PERKIN).—Kleine, braunrothe Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Mäfsig löslich in Aether, weniger in Ligroïn, leicht in Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salzen. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe die bald in gelbgrün übergeht.

$(C_{28}H_{27}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunes Pulver.

3. Azoxylol $C_{16}H_{18}N_2 = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.N_2$. *Bildung.* Aus Nitroxylol und Natriumamalgam (WERIGO, *Z.* 1865, 312). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 120°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoazo-p-Xylol $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)$. Dunkelorangegelbe, blauschillernde Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht durch Reduktion in p-Xyloldiamin über (NIETZKI, *B.* 13, 471). — $C_{16}H_{19}N_3.HCl$. Rothe Nadeln. Wird durch reines Wasser zerlegt. Sehr wenig löslich in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunschillernde Nadeln.

4. Azocymol $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3.C_6H_3.C_3H_7)_2.N_2$. *Bildung.* Aus Nitrocymol (aus Kümmelöl-cymol) und Natriumamalgam (WERIGO, *J.* 1864, 532). — Grofse, kirschrothe Tafeln. Schmelzp.: 86°.

Gemischte Azoverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Diazosalzes mit der Kaliumverbindung eines Nitroalkyls, so entsteht ein gemischter Azokörper:

$$\underset{\text{Salpetersaures Diazobenzol}}{C_6H_5.N:N.NO_3} + \underset{\text{Nitroäthankalium}}{CH_3.CH(NO_2)K} = KNO_3 + \underset{\text{Azonitroäthylphenyl.}}{C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_3}$$

Diese gemischten Azokörper sind gelb oder roth, krystallisiren, lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, CS_2 u. s. w. Ist, neben der Nitrogruppe, noch ein Wasserstoffatom vorhanden, so verhalten sich die Körper wie Säuren und lösen sich dann leicht in Alkalien. — Die Darstellung dieser Körper, vom Anilin und seinen Homologen aus-

gehend, erfolgt leicht in folgender Weise. Man löst das Anilin u. s. w. in 2 Molekülen verdünnter Salpetersäure, giebt 1 Molekül Kaliumnitrit in verdünnter Lösung hinzu und dann die frisch bereitete Lösung des Nitroalkyls (3 g in 500—1000 ccm) in (1 Molekül) Aetzkali. Zu der Mischung giebt man sogleich Kalilauge hinzu, filtrirt die Lösung des gebildeten Azokörpers und fällt mit Schwefelsäure. Hat man die Nitroverbindung eines secundären Alkyls angewendet [z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)H$], so löst sich der Azokörper nicht in Alkali (V. MEYER, *B.* 9, 385).

Azonitromethylphenyl $C_7H_7N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH_2(NO_2)$. *Darstellung.* 15 g Natriumnitromethan werden in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst und dazu (1 Mol.) Diazobenzolnitrat, gleichfalls in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, hinzugefügt (FRIESE, *B.* 8, 1078). — Kirschrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2... Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit höchst intensiver, blauvioletter Färbung.

Azoäthylphenyl $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5N_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von symmetrischem Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH(C_2H_5)$ mit HgO, in ätherischer Lösung (FISCHER, EHRHARD, *A.* 199, 328). — Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 175—185°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Wenig löslich in sehr verdünnten Säuren, leicht in concentrirten. Geht durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam..) in Hydrazophenyläthyl $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)$ über (S. 997).

Azonitroäthylphenyl $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Natriumnitroäthan und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 751). — Orangefarbene, rechtwinkelige Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 136—137°. Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge unverändert. Verhält sich wie eine zweibasische Säure, obgleich nur das eine Wasserstoffatom in der Gruppe $CH(NO_2)$ durch Metalle vertretbar ist. Die Salze mit 2 Aequivalenten Metall sind daher als basische Salze zu betrachten (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1073).

$Na_2.C_8H_7N_3O_2 + 7H_2O = Na.C_8H_8N_3O_2.NaOH + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus Azonitroäthylphenyl und alkoholischem Natron. — Orangefarbene Blättchen. — $K_2.C_8H_7N_3O_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Kalilauge. — $Zn.C_8H_7N_3O_2 + 3H_2O$. Chromgelber Niederschlag. — $Pb.C_8H_7N_3O_2 + PbO + 2^1/_2H_2O$. Ziegelrother Niederschlag.

Azonitroäthyl-p-Bromphenyl $C_8H_8BrN_3O_2 = C_6H_4BrN:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem p-Bromdiazobenzol (aus p-Bromanilin und HNO_2) (WALD, *B.* 9, 393). — Ziegelrothe Kryställchen (aus schwachem Weingeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 135—138° unter Zersetzung. — $K.C_8H_7BrN_3O_2$.. Rothe Nadeln.

Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl $C_8H_8N_4O_4 = C_6H_4(NO_2)N_2.C_2H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem m-Nitrodiazobenzol (aus m-Nitranilin und HNO_2) (HALLMANN, *B.* 9, 391). — Gelbes Pulver. In Alkohol leicht löslich. Das orangefarbene Natriumsalz ist unlöslich in Natronlauge. Behandelt man das Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl mit Zinn und Salzsäure, so erhält man Krystalle $C_8H_{14}N_4.2HCl.SnCl_4$. Die freie Base $C_8H_{14}N_4 = C_6H_4(NH_2)N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ ist unbeständig; ebenso ihr salzsaures Salz.

Azobenzolacetessigsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetessigester, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 10, 2076). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Einbasische Säure. — Salze: ZÜBLIN, *B.* 11, 1417. — $K.C_{10}H_9N_2O_3$. Hellgelbe Blättchen. — Ag.Ā. Hellgelber, pulvriger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_2H_5.C_{10}H_9N_2O_3$. Entsteht direkt aus Acetessigester und Diazobenzolnitrat. — Honiggelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,5°. Wird schon beim Schütteln mit verdünnter, wässriger Kalilauge verseift.

Azonitropropylphenyl $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Kaliumnitropropan nnd Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 9, 386). — Dunkel orangefarbene, breite Nadeln, Schmelzp.: 98—99°. Löslich in Alkalien. Löslich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, die sehr bald schmutzig wird.

Azonitroisopropylphenyl $C_6H_5N:N.C(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isonitropropan, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1076). — Goldgelbes Oel. Nicht flüchtig. Unlöslich in Alkalien.

Azonitroisobutylphenyl $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isonitrobutankalium und Diazobenzolnitrat (ZÜBLIN, *B.* 10, 2088). — Gelbes Oel. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Azonitroäthyltolyl $C_9H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.CH(NO_2).CH_3$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus $C_2H_4(NO_2)K$ und o-Diazotolylnitrat (BARBIERI, *B.* 9, 387). — Orangefarbene, breite Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. — $Na.C_9H_{10}N_3O_2$. Goldglänzende Flittern, sehr schwer löslich in Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus Nitroäthankalium und Diazotolylnitrat (aus p-Toluidin und HNO_2) (BARBIERI). — Stahlglänzende, orangerothe Prismen. Schmilzt bei 133° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkalien mit intensivrother Farbe, in conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe.

p-**Azotoluolacetessigsäure** $C_{11}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat, Acetessigester und Kalilauge (ZÜBLIN, *B.* 11, 1419). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—190°.

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_{11}N_2O_3$. Gelbes Krystallpulver oder honiggelbe Prismen. Schmelzp.: 74°.

Azophenylmethylazonsäure $C_8H_8N_4O_3 = C_6H_5N:N.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Man löst 5 g methazonsaures Natrium in 500 ccm Wasser und giebt eine frischbereitete Lösung von Diazobenzolnitrat hinzu. Der Niederschlag wird in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann mit verd. H_2SO_4 gefällt (KIMICH, *B.* 10, 141). $Na.C_2H_3N_2O_3 + C_6H_5N_2.NO_3 = C_8H_8N_4O_3 + NaNO_3$.

Orangerothe, feine Nadeln (aus Alkohol und Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 164°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam ensteht zunächst Hydroxylamin und dann Ammoniak. Verhält sich wie eine zweibasische Säure.

$Na_2.C_8H_6N_4O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man zereibt Azophenylmethazonsäure mit alkoholischem Natron und wäscht die rothen Krystalle mit Alkohol und Aether. — $Ba.C_8H_6N_4O_3 + H_2O$. Purpurrothes Pulver.

Azo-p-Tolylmethazonsäure $C_9H_{10}N_4O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus methazonsaurem Natrium und p-Diazotolylnitrat (KIMICH). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Sulfonsäuren der gemischten Azoderivate $C_nH_{2n}(NO_2).N_2.C_nH_{2n-8}(SO_3H)$. Die Salze dieser Säuren werden durch Vermischen der Diazoderivate von Sulfonsäuren $C_nH_{2n-8}(SO_3)N_2$ mit alkalischen Lösungen von Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ erhalten (KAPPELER, *B.* 12, 2285). $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + C_2H_5(NO_2) + KOH = KSO_3.C_6H_4.N_2.C_2H_4(NO_2) + H_2O$. Die Derivate primärer Nitroverbindungen $(C_nH_{2n+1}).CH_2(NO_2)$ sind gelb, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich; die Derivate sekundärer Nitroverbindungen sind blassgelb und in Alkalien unlöslich.

Die freien Sulfonsäuren sind nicht bekannt; sie scheinen äufserst unbeständig zu sein. Von Schwefelammonium werden die Sulfonsäuren in normaler Weise reducirt. Die Reduktionsprodukte $KSO_3.C_nH_{2n-8}N_2.C_nH_{2n}(NH_2)$ sind völlig indifferent.

Derivate der p-Diazobenzolsulfonsäure. **Azonitromethanbenzolsulfonsaures Kalium.** $KSO_3.C_6H_4N_2.CH_2(NO_2) + 3H_2O$. *Darstellung.* Man vermischt äquivalente Menge p-Anilinsulfonsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium und säuert vorsichtig mit verd. Salpetersäure an. — Orangefarbene Nadeln. Färbt Seide orangegelb.

Azonitroäthanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.CH(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Man vertheilt p-Anilinsulfonsäure in Wasser, leitet salpetrige Säure ein und giebt dann in Kali gelöstes Nitroäthan hinzu. — Goldgelbe Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in Alkalien mit blutrother Farbe. Färbt Seide goldgelb. Bläht sich beim Erhitzen stark auf.

Azoamidoäthanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.C_2H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Kaliumsalzes der Nitrosäure mit Schwefelammonium (KAPPELER). — Man verdunstet zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Silberglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Soda; löst sich leicht in Natronlauge mit Fuchsinfarbe. Reagirt neutral. Indifferent. Verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit conc. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in die Verbindung $HSO_3.C_6H_4.N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ (?) über. Dieselbe bildet perlmutterglänzende Krystalle, hat saure Eigenschaften und löst sich in freien und kohlensauren Alkalien zu farblosen Lösungen.

Azoisonitropropanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4.N_2.C(NO_2)(CH_3)_2$. Sehr hellgelbe Blättchen. Färbt nicht Seide. Wird von Alkalien nicht verändert.

Azonitrobutanbenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.CH(NO_2).CH(CH_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. In Alkalien mit blutrother Farbe löslich.

XVI. Hydrazoderivate $C_nH_{2n-12}N_2 = \frac{C_nH_{2n-7}.NH}{C_nH_{2n-7}.NH}$.

Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Zinkstaub) gehen die Azoderivate in Hydrazoderivate über. Diese sind farblos (Unterschied von Azo- und Azoxyderivaten), unlöslich in Wasser, nicht flüchtig, indifferent. Beim Behandeln mit starken Säuren wandeln sie sich in isomere zweisäurige Basen um.

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{(C_6H_5)_2.N_2H_2} = \underset{\text{Benzidin}}{NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2}$$

Bei dieser molekularen Umwandlung entstehen meist p-Derivate, und daneben zuweilen o-Derivate. Das aus Hydrazobenzol resultirende Benzidin ist ein Gemenge von p- und o-Derivat. Ist das Hydrazoderivat selbst schon eine p-Verbindung, so unterliegt es keiner molekularen Umlagerung. Daher wird z. B. m-Hydrazotoluol durch Säuren leicht in das isomere Tolidin umgewandelt, nicht aber p-Hydrazotoluol. Oxydationsmittel (Eisenchlorid) führen die Hydrazoderivate in Azoderivate über.

1. **Hydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2 = \frac{C_6H_5.NH}{C_6H_5.NH}$. *Bildung.* Aus Azobenzol und alkoholischem Schwefelammonium (Hofmann, *J.* 1863, 424); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam (Alexejew, *Z.* 1867, 33) oder Zinkstaub (Alexejew, *Z.* 1868, 497). Die Angabe von Glaser (*A.* 142, 364), dass bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Anilin, außer Azobenzol, Azoxybenzol und Hydrazobenzol entstehen, fand Alexejew nicht bestätigt. A. erhielt bei dieser Reaktion nur Azobenzol. — *Darstellung.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Azobenzol mit Zinkstaub, filtrirt die farblose Lösung und fällt mit Wasser (Alexejew). — Farblose Tafeln. Schmelp.: 131°. Riecht campherartig. Zerfällt beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Die alkoholische Lösung des Hydrazobenzols geht an der Luft in Azobenzol über. Sehr rasch erfolgt diese Oxydation durch salpetrige Säure, NO_2, Chlor, Brom, Jod. Organische Säuren sind ohne Wirkung; Salz- oder Schwefelsäure bewirken eine Umwandlung in das isomere Benzidin.

Diacetylhydrazobenzol $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid (Schmidt, Schultz, *A.* 207, 327). — Große, gelbliche rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.. Wird von verd. Salzsäure nicht angegriffen; bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure entsteht Benzidin.

Dichlorhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = (C_6H_4Cl)_2N_2H_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dichlorazoxybenzol und alkoholischem Schwefelammonium (Laubenheimer, *B.* 8, 1624). — Gypsähnliche Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dichlorazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr auf 100° (Hofmann, Geyger, *B.* 5, 918). — *Darstellung.* Man digerirt p-Chlornitrobenzol mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge (Calm, Heumann, *B.* 13, 1181). — Krystalle. Schmelzp.: 122°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit HCl glatt in p-Dichlorazobenzol und p-Chloranilin.

Dibromhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Br_2N_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dibromazoxybenzol und alkoholischem Schwefelammonium (Gabriel, *B.* 9, 1406). — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 107—109°. Leicht löslich in Aether und warmem Alkohol. Wird von Eisenchlorid zu Dibromazobenzol oxydirt. Geht beim Kochen mit conc. Salzsäure in Dibrombenzidin über.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Dibromazobenzol und $(NH_4)_2S$ (Werigo, *A.* 165, 192). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Dibromazoxybenzol über. Zersetzt sich bei 160° wahrscheinlich in Bromanilin und Dibromazobenzol. Zerfällt beim Kochen mit HCl glatt in p-Dibromazobenzol und p-Bromanilin (Calm, Heumann, *B.* 13, 1182).

Dijodhydrazobenzol $C_{12}H_{10}J_2N_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dijodazoxybenzol und $(NH_4)_2S$ (Gabriel, *B.* 8, 1408). — Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Dijodazoxybenzol und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL). — Platte Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Dinitrosohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO)_2N_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kaltgehaltene alkoholische Lösung von Hydrazobenzol (BAEYER, *B.* 2, 683). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in NO und Azobenzol, beim Erwärmen unter leichter Verpuffung.

Dinitrohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte (LERMONTOW, *B.* 5, 234). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Geht durch siedendes Schwefelammonium in Diamidohydrazobenzol über. Zerfällt bei 220—250° in Dinitroazobenzol und m-Nitranilin.

Trinitrohydrazobenzol $C_{12}H_9N_5O_6 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus 2 Mol. Phenylhydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ und Chlortrinitrobenzol (E. FISCHER, *A.* 190, 132). — Dunkelrothe, kurze Prismen (aus Eisessig oder Aceton). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 181°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Schwer löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, leichter in Aceton. Wird von HgO, in alkoholischer Lösung, zu Trinitroazobenzol oxydirt.

Diamidohydrazobenzol (Diphenin) $C_{12}H_{14}N_4 = [C_6H_4(NH_2)]_2N_2H_2$. 1. Derivat des Dinitroazobenzols. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 74). G. und L. gaben der Verbindung die Formel $C_{12}H_{12}N_4$; J. LERMONTOW (*B.* 5, 232) erkannte erst die wahre Natur des Körpers. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zweisäurige Base. — Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° zu p-Phenylendiamin reducirt. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Kleine, rothe Schuppen, schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{14}N_4$. $2HNO_3$.

2. Derivat des m-Nitranilins (Hydrazoanilin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von m-Nitranilin (HAARHAUS, *A.* 135, 164). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt bei etwas über 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium, im Rohr in p-Phenylendiamin über (LERMONTOW). — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Goldglänzende Blättchen. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_4.2HNO_3$. — $C_{12}H_{14}N_4.H_2SO_4$. Kaum löslich in Wasser.

Hydrazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2(SO_3H) + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* 11, 1048). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser leicht löslich. — $K.C_{12}H_{11}N_2SO_3 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche, gelbe Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid $C_{12}H_{11}N_2.SO_2.Cl$. Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt erst über 240°.

Hydrazobenzoldisulfonsäuren. 1. α-Säure $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, concentrirten Lösung des Kaliumsalzes der α-Azobenzoldisulfonsäure mit Zinnchlorür (LIMPRICHT, *B.* 14, 1357). — Wasserhelle, stark glänzende Tafeln, die sich bei 200° färben und in höherer Temperatur verkohlen, ohne sich aufzublähen. Kaum löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $K_2.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Silbersalz ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der von heifsem Wasser zersetzt wird.

2. m-Hydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus m-Azoxybenzoldisulfonsäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 344) oder m-Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür, mit Natron und Eisenvitriol oder mit Zinkstaub (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von m-azobenzoldisulfonsaurem Salz mit einer sauren Zinnchlorürlösung. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Hydrazobenzoldisulfonsäure wird in Soda gelöst und durch HCl gefällt (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Monokline Prismen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,0791 g und bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure (B.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Ist bei 175° wasserfrei. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bleibt unverändert beim Behandeln mit Natriumamalgam, mit $(NH_4)_2S$ und beim Erhitzen mit $SnCl_2$ oder mit HJ auf 200°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230° in Benzidin und Schwefelsäure, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Benzidinsulfonsäure. Giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Diazoderivat. Brom wirkt substituirend. — Vielleicht ist diese Säure als Benzidindisulfonsäure (s. Benzidin) anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.* 207, 314).

$Na_2.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, gelbliche monokline Prismen (B.). — $K_2.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$.

Monokline Prismen (M., G.). — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. 100 g der wässrigen Lösung halten bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz (B.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Prismen. 100 g wässriger Lösung halten bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., G.).

Die Darstellung eines Chlorids gelingt nicht (M., G.).

Amid $C_{12}H_{10}N_2(SO_2.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Amids der m-Azobenzoldisulfonsäure (Schmelzp.: 295°) mit $SnCl_2$ (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Prismen.

Diazoderivat $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine kalt gehaltene wässrige Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsäurem Kalium. $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 + 2HNO_2 = C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$ (BALENTINE, *A.* 202, 351). — Rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem und in Alkohol. Verpufft bei 94—95°. Beim Erwärmen unter 90° entweicht Stickstoff, und es hinterbleibt ein braunes amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalicarbonaten löst, wohl aber in kaustischen Alkalien. Ein ähnlicher Körper resultirt beim Erhitzen des Diazoderivates mit absolutem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und p-Phenolsulfonsäure. Beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure entsteht eine Brombenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1359).

Hydrazobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{12}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2.N_2H_2$. 1. α-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 68). — Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure, in der Wärme, in Benzol-m-Disulfonsäure über. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 2H_2O$. Kleine Blätter; — $K_2.C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Röthliche Schuppen. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7\frac{1}{2}H_2O$ (?). Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

2. β-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 72). — Das saure Kaliumsalz liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure diazobenzoldisulfonsaures Salz $C_6H_3N_2S_2O_6.K$. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Blätter.

3. m-Säure. *Bildung.* Durch 10 Minuten langes, starkes Erhitzen von m-Hydrazobenzoldisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1543). — Brauner Syrup, aus dem sich, beim Stehen über H_2SO_4, zuweilen mikroskopische Krystalle abscheiden. Die Salze krystallisiren schwer; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und und schwer in Alkohol. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12}$ (bei 150°). Gelbliche, kleine Nadeln. — $Ba_2.\bar{A} + 14H_2O$. Große Säulen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Ein saures Baryumsalz existirt nicht.

Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + H_2O = (C_6H_3Br.SO_3H)_2N_2H_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man übergießt je 5—10 g Hydrazobenzoldisulfonsäure mit der doppelten Menge Wasser und fügt tropfenweise Brom hinzu. Man filtrirt, ehe alle Säure gelöst ist, und verdunstet das Filtrat, wobei zunächst Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (JORDAN, *A.* 202, 367). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 220° wird Silber abgeschieden und etwas AgBr gebildet. — $K_2.C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6 + H_2O$. Kleine, gelbliche Tafeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; — $K.C_{12}H_9N_2Br_2S_2O_6 + 2H_2O$. Aehnelt dem neutralen Salze. — $Ca.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 5H_2O$. Kleine Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, kaum löslich in Alkohol. — $Pb.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 4H_2O$. Kleine Blätter. — $Ag_2.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Ein Chlorid liess sich nicht darstellen (JORDAN).

Diazoderivat $C_{12}H_8Br_2N_4S_2O_8 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene wässrige Lösung von Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN). — Kleine, gelbe, rhombische Säulen. Verpufft bei 90°. Entwickelt beim Erhitzen mit Wasser Stickstoff.

Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. *Bildung.* Siehe Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN, *A.* 202, 361). — Krystallisirt bei rascher Abscheidung in Nadeln mit $2H_2O$ und beim langsamen Verdunsten in Tafeln mit $4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 170°. Giebt an Natriumamalgam kein Brom ab.

$NH_4.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Krusten, sehr schwer löslich in Alkohol. — $K.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Bei freiwilligem Verdunsten werden Pyramiden mit

$3H_2O$ erhalten. Fast unlöslich in Alkohol; — $K_2.C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Prismen, zu Krusten vereinigt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 4^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ba.C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 +$ $2H_2O$ und $6H_2O$. Prismen. — $Pb.C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 6H_2O$. Warzen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2.C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Mikroskopische Tafeln; kaum löslich in Wasser. Aus der Lösung in heißer, verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Salz: $Ag.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$ in kleinen Säulen. — Das neutrale Salz liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° AgBr und Dibromhydrazobenzolsulfonsäure.

Ein **Chlorid** der Säure konnte nicht dargestellt werden.

Diazoderivat $C_{12}H_6Br_4N_4S_2O_8$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von HNO_2 in eine kalte, wässrige Lösung der Säure. — Kleine gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrazoäthylphenyl $C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$, siehe Aethylphenylhydrazin (S. 997).

2. Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

1. o-Hydrazotoluol. *Bildung.* Aus o-Azotoluol und Natriumamalgam (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Blättchen. Schmelzp.: 165°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Toluidin und Azotoluol. Wird von Salzsäure in ein isomeres Tolidin (Schmelzp.: 128°) übergeführt. Leitet man Cl_2O-gas in eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol, so entsteht ein anderes Tolidin (Schmelzp.: 112°) und daneben zuweilen ein ziegelrothes Pulver $C_{14}H_{16}N_2Cl_2O$. — Hydrazotoluol oxydirt sich an der Luft zu Azotoluol. Von salpetriger Säure wird es zu Azoxytoluol oxydirt.

o-**Hydrazotoluoldisulfonsäure** $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von o-Azotoluoldisulfonsäure mit Zinnchlorür (NEALE, *A.* 203, 76). — Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18° 0,2260 g wasserfreie Säure. Wird von Oxydationsmitteln, namentlich in alkalischer Lösung, rasch in Azotoluoldisulfonsäure übergeführt.

$K_2.C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$. — $Ca.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, monokline Prismen. — $Ba\bar{A} + 5H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, kleine Krystalle.

Ein **Chlorid** konnte nicht dargestellt werden.

2. m-Hydrazotoluol. *Bildung.* Aus m-Azotoluol und alkoholischem Schwefelammonium (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626; BARSILOWSKY, *A.* 207, 116). — Flüssig, sehr leicht löslich in Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Geht durch verdünnte Schwefelsäure sofort in ein isomeres Tolidin $(C_7H_6.NH_2)_2$ über.

3. p-Hydrazotoluol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Azotoluol oder p-Azoxytoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in geschlossenem Gefäße auf 100° (MELMS, *B.* 3, 553; vrgl. WERIGO, *J.* 1864, 527). — Große Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 124°. Zerfällt beim Erhitzen in Toluidin und Azotoluol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft und namentlich in alkoholischer Lösung sehr leicht zu Azotoluol. Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4) bewirken hauptsächlich Spaltung in Toluidin und Azotoluol, auch durch schweflige Säure wird nur eine kleine Menge Hydrazotoluol in eine isomere, zweisäurige Base umgewandelt (?).

Diamidohydrazotoluol (Hydrazotoluidin) $C_{14}H_{18}N_4 = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2H_2$. *Bildung.* Aus Diamido-p-Azoxytoluol und Natriumamalgam, neben Diamidoazotoluol (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). — Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem. Oxydirt sich in Lösung sehr leicht zu Diamidoazotoluol.

Isomeres p-Hydrazotoluol (?). *Bildung.* Entsteht aus dem isomeren p-Azotoluol (S. 978) beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium (BARSILOWSKY, *Ж.* 11, 63; *A.* 207, 107). — Blättchen. Schmelzp.: 171—172°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbindungen. Das Oxalat $(C_{14}H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ ist beständiger. Es ist krystallinisch, wenig löslich in Wasser, reichlich in warmem Alkohol. — Chloracetyl liefert ein krystallinisches Produkt $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2$.

XVII. Diazoderivate $C_nH_{2n-7}.N.N.\overset{I}{R}$.

GRIESS fand, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Salz eines aromatischen Amidoderivates (d. h. eines solchen, welches die NH_2-Gruppe im aromatischen Kerne enthält) ein Stickstoffatom an die Stelle von 3 Wasserstoffatomen tritt.

Zwei Wasserstoffatome liefert hierbei die NH_2-Gruppe, das dritte Wasserstoffatom liefert die mit dem Amidokörper verbundene Säure.

$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2.H_2SO_4 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.HSO_4 + 2H_2O.$$

KEKULÉ nimmt in den Diazosalzen nur dreiwerthigen Stickstoff an: $C_6H_5.\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.R$, während BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, p. 272 und *B.* 8, 51) den Stickstoff des aromatischen Amins fünfwerthig annimmt: $C_6H_5.\overset{V}{N}H_3(NO_3) + HNO_2 = C_6H_5.\overset{V}{N}\begin{smallmatrix}\equiv N\\ NO_3\end{smallmatrix} + 2H_2O$. (Vergl. STRECKER, *B.* 4, 786; ERLENMEYER, *B.* 7, 1110).

Die erhaltenen Salze sind wenig beständig, zeichnen sich aber durch eine grofse Beweglichkeit des Moleküls aus. Unter dem Einflusse der verschiedensten Reagenzien erfolgen Umwandlungen, bei denen meist die beiden Stickstoffatome frei entweichen. Durch eine Reihe meisterhaft durchgeführter Untersuchungen zeigte GRIESS, wie man die Diazoderivate benutzen kann, um in Amidokörpern (und daher natürlich auch in Nitrokörpern) die NH_2- (resp. NO_2-) Gruppe durch H, HO, Cl, Br, J und Fl zu vertreten.

Die Diazokörper verbinden sich mit Basen und mit Säuren. Aus diesen Verbindungen können die freien Diazoderivate erhalten werden, dieselben sind aber noch weit unbeständiger als die Salze. (Vrgl. übrigens Diazoderivate der Sulfonsäuren). Zu sämmtlichen Umwandlungen der Diazoderivate dienen die Verbindungen der Letzteren mit Säuren. Man erhält sie, indem man den Amidokörper mit 1 Mol. der Säure (für gewöhnlich Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2) übergiefst und in das mit Eis gekühlte, breiige Gemenge so lange salpetrige Säure einleitet (bereitet aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,35), bis Lösung erfolgt. Man filtrirt von etwas harzartigem Zersetzungsprodukte ab und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether. So werden Salpetersäureverbindungen der Diazokörper erhalten, bei deren Umwandlungen natürlich jedesmal Salpetersäure auftritt, deren Gegenwart häufig sekundäre Zersetzungen bewirkt. Man verschafft sich daher lieber Sulfate, zu deren Darstellung es genügt, die Lösung des salpetersauren Diazosalzes, vor dem Fällen mit Alkohol und Aether, mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Giebt man nun Alkohol und Aether hinzu, so fällt das schwefelsaure Salz (ölig) nieder. Es wird abgehoben, mit Aetheralkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Handelt es sich blos um Spaltungsprodukte der Diazokörpers (z. B. Austausch der NH_2-Gruppe eines Amidoderivates gegen OH, Br oder J), so ist die Reindarstellung des Diazokörpers überflüssig. Man löst dann das Amin in (2 Aequiv.) verdünnter Schwefelsäure und giebt allmählich 1 Mol. Kaliumnitrit, in wässriger Lösung, hinzu (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1074). Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Reaktionen werden ausschliefslich Säureverbindungen der Diazokörper verwendet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sie explodiren heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen (die salpetersauren Verbindungen mehr als die schwefelsauren).

1. Austausch von NH_2 gegen OH. Beim Kochen der Diazosalze mit Wasser werden Phenole gebildet.

$$C_6H_5N.N.HSO_4 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2SO_4.$$

Zerlegt man ein Diazosalz mit Baryumcarbonat, so ist die Zersetzung eine ähnliche, nur tritt das gebildete Phenol sofort in Wechselwirkung mit 1 oder 2 Mol. noch nicht zerlegten Diazosalzes.

$$2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + 2HNO_3 + N_2 \text{ und}$$
$$3C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + 3HNO_3 + N_2$$

Das Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ ensteht in folgender Weise:

$$2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + C_6H_5.N_2.NO_3$$
$$C_6H_5.OH + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_6H_5N.N.O.C_6H_5 + HNO_3$$
$$C_6H_5N:N.OC_6H_5 = C_6H_5N:N.C_6H_4(OH).$$

Aehnlich wirkt Kalilösung, während mit NH_3 Diazoamidobenzol und ein Körper $C_{12}H_{13}N_5O$ entstehen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Diazobenzolsulfat Phenoldisulfonsäure.

2. Austausch von NH_2 gegen H. Man kocht das Diazosalz mit absolutem Alkohol. Es entweicht Stickstoff und es wird Aldehyd gebildet.

$$C_6H_5N.N.NO_3 + C_2H_5.OH = C_6H_6 + N_2 + HNO_3 + C_2H_4O.$$

3. Austausch von NH_2 gegen J. Die Diazosalze entwickeln mit Jodwasserstoffsäure (oder KJ), schon in der Kälte, Stickstoff und erzeugen ein Alkyljodür.

$$C_6H_5N.N.NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

4. Austausch von NH_2 gegen Br. Conc. Brom- oder Chlorwasserstoffsäure wirken weit schwerer auf Diazosalze ein als HJ. Sicherer ist es, die Lösung des Diazosalzes mit HBr (oder KBr) und Bromwasser zu versetzen. Es fällt dann ein Superbromid aus, das beim Kochen mit Alkohol ein Alkylbromid erzeugt.

$$C_6H_5N_2.NO_3 + KBr + Br_2 = C_6H_5N_2Br.Br_2 + KNO_3$$
$$C_6H_5N_2Br.Br_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd).}$$

5. Austausch von NH_2 gegen Cl. Man fällt die Lösung des Diazosalzes mit Platinchlorid, Salzsäure und Alkohol. Den scharf getrockneten Niederschlag glüht man mit der zehnfachen Menge Soda.

$$2C_6H_5N_2.NO_3 + 2HCl + PtCl_4 = (C_6H_5N_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2HNO_3$$
$$(C_6H_5N_2.Cl)_2.PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + N_2 + Pt + Cl_4.$$

6. Diazoimide $C_nH_{2n-7}N_3$. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die Superbromide der Diazokörper werden die 3 Bromatome gegen 1 Atom Stickstoff ausgetauscht. $C_6H_5N_2Br.Br_2 + NH_3 = C_6H_5.N\langle{N \atop N}$. Nascirender Wasserstoff spaltet die Diazoamide in Ammoniak und Anilin u. s. w. $C_6H_5.N\langle{N \atop N} + H_8 = C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$.

Die Diazokörper verbinden sich direkt mit aromatischen Amidoderivaten zu Diazoamidoverbindungen:

$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5N{:}N.NH(C_6H_5) + HNO_3.$$

Lässt man indessen das Salz eines aromatischen Amins auf Diazosalze einwirken, so bildet sich eine Amidoazoverbindung:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5N_2.C_6H_4(NH_2) + HNO_3 + HCl.$$

Auch mit sekundären und tertiären Aminen verbinden sich die Diazokörper, wobei gleichfalls, infolge molekularer Umlagerung, Amidoazoverbindungen entstehen (GRIESS, *B.* 10, 525).

$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_5N{:}N.N(CH_3)_2.C_6H_4(CO_2H) +$$
$$= C_6H_5N{:}N.C_6H_3\langle{N(CH_3)_2 \atop CO_2H} + HNO_3.$$

Mit Aminen der Fettreihe verbinden sich die Diazosalze ohne Umlagerung:

$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + NH(CH_3)_2 = C_6H_5N{:}N.N(CH_3)_2 + HNO_3$$

Die Kaliumsalze der Nitroalkyle erzeugen mit Diazosalzen gemischte Azokörper:

$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + CH_2K(NO_2) = C_6H_5.N{:}N.CH_2(NO_2) + KNO_3.$$

Freie schwefelige Säure erzeugt, in der Kälte, mit Diazobenzolsalzen Phenylbenzolsulfid $C_6H_5.N_2H_2.(C_6H_5.SO_2)$ (s. Phenylhydrazin) und beim Kochen, in Gegenwart von Alkohol, Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe. — Bei der Einwirkung von neutralem Alkalisulfit auf ein Diazosalz, in der Kälte, entsteht ein Diazosulfonsäuresalz:

$$C_6H_5N{:}N.NO_3 + K_2SO_3 = C_6H_5.N{:}N.SO_3K + KNO_3.$$

Wendet man aber Disulfite an und lässt die Temperatur über 20—25° steigen, so bildet sich ein Hydrazinsulfonsäuresalz:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + KHSO_4 + HNO_3.$$

Ebenso wirken andere Reduktionsmittel (Essigsäure und Zinkstaub):

$$C_6H_5.N{:}N.SO_3K + H_2 = C_6H_5.NH.NH(SO_3K).$$

Das Verhalten der Hydrazinderivate gegen FEHLING'sche Lösung giebt eine empfindliche Reaktion auf Diazokörper ab (s. Phenylhydrazin S. 995).

Litteratur: GRIESS, *A.* 137, 39. — Constitution der Diazokörper: KEKULÉ, *Lehrb. d. organ. Chemie*, 2, 703.

1. Diazobenzol $C_6H_5.N{:}N(OH)$. Das freie Diazobenzol kann aus der Kaliumverbindung durch Essigsäure abgeschieden werden. Es ist ein dickes, gelbes Oel, von aromatischem Geruche, das sich sofort, unter Stickgasentwickelung und Abscheidung einer zähen, braunrothen Substanz, zersetzt. Die meisten Reaktionen des Diazobenzols sind oben angeführt worden. Außerdem wurden folgende Umwandlungen beobachtet.

Beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit Baryumcarbonat und Wasser wird ein Gemenge von Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ und **Phenolbidiazobenzol** $C_{18}H_{14}N_4O$ abgeschieden. Kalter Alkohol zieht das Oxyazobenzol aus und hinterlässt das Phenolbidiazobenzol. Man reinigt Letzteres durch Lösen in verd. Kalilauge und fällen mit HCl. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelb- oder rothbraunen Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 131°. Ziemlich leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, nur spurenweise löslich in

Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Neutral. Löst sich zwar in verd. Kalilauge, aber sehr wenig in NH_3 und gar nicht in kohlensauren Alkalien. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Anilin und (a)-m-Diamidophenol (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 752).

Bei der Zerlegung von Diazobenzolnitrat mit Pottaschelösung entsteht wesentlich Phenolbidiazobenzol, neben einer rothbraunen, amorphen **Substanz** $C_{24}H_{18}N_2O$, die sich nicht in verd. Kalilauge löst. Dieselbe Substanz wird auch bei der Einwirkung von verd. Kalilauge auf Diazobenzolnitrat erhalten, während mit alkoholischer Kalilösung, neben dem rothbraunen Körper, noch Benzol und Diphenyl $(C_6H_5)_2$ entstehen (GRIESS). P. FRANKLAND, (*Soc.* 37, 752) erhielt beim Neutralisiren einer Lösung von salzsaurem Diazobenzol mit Natron, aufser Phenolbidiazobenzol, einen in Alkalien unlöslichen **Körper** $C_{30}H_{22}N_4O$, der sich aus kochendem Alkohol in mikroskopischen Krystallen abschied.

Verdünntes wässriges Ammoniak scheidet aus Diazobenzolnitrat ein Gemenge von Diazoamidobenzol $C_{12}H_{11}N_3$ und dem braunrothen Körper $C_{24}H_{18}N_2O$ ab. Giefst man aber eine gesättigte wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat in Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88, so entseht, aufser Diazoamidobenzol und dem Körper $C_{24}H_{18}N_2O$, noch eine **Verbindung** $C_{12}H_{13}N_5O$, die im NH_3 gelöst bleibt und daraus beim freiwilligen Verdunsten in gelben Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist noch viel explosibler als das Diazobenzolnitrat. Sie ist unlöslich in Wasser und kalten verd. Säuren, wird aber beim Kochen mit Säuren in Anilin, Phenol und Stickstoff zerlegt. $C_{12}H_{13}N_5O = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.OH + N_4$. Sie löst sich in verdünnter Kalilauge; die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N_5O$ erfolgt nach der Gleichung: $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O + NH_3 = C_{12}H_{13}N_5O + 2HNO_3$.

Trocknes Diazobenzolsilber explodirt heftig beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas. Lässt man H_2S auf das in Wasser vertheilte Silbersalz einwirken, so entstehen Ag_2S und freies Diabenzol. Bei gleicher Behandlung des in Wasser vertheilten Diazobenzolgolddoppelsalzes bildet sich wahrscheinlich Phenylsulfid. $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2S = (C_6H_5)_2S + 2HNO_3 + 4N$. Dasselbe Phenylsulfid (?) entsteht aus Diazobenzolsulfat und Schwefelkaliumlösung. Alkyljodüre wirken auf Diazobensalze ein unter Bildung von Jodbenzol (KEKULÉ): $C_6H_5N_2.HSO_4 + CH_3J = C_6H_5J + N_2 + CH_3.HSO_4$.

Vermischt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat mit wässriger Blutlaugensalzlösung, bis die Lösung eine bleibend grüne Farbe angenommen hat, so erhält man einen Niederschlag, bestehend aus einem braunrothen Oel, Azobenzol und einer Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ (GRIESS, *B.* 9, 132). Man filtrirt den Niederschlag ab, presst ihn ab und löst ihn in kochendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{18}H_{14}N_2$. Das Filtrat verdunstet man auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand mit Wasser. Es verflüchtigt sich Azobzenol, während das braunrothe Oel zurückbleibt. — Der **Körper** $C_{18}H_{14}N_2$ krystallisirt in sehr kleinen, gelben Blättchen. Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Aether und in conc. Schwefelsäure. Indifferent. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen.

Metallsalze des Diazobenzols $C_6H_5N_2.OK$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in überschüssige, äufserst conc. Kalilauge ein. Nach genügender Concentration auf dem Wasserbade wird die feste Masse zwischen porösen Steinen abgepresst und dann mit absol. Alkohol behandelt, wodurch das Diazosalz in Lösung geht. — Blättchen, verpufft schwach über 130° erhitzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht begierig Kohlensäure an. — Das **Baryumsalz**, aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$ bereitet, ist krystallinisch und löst sich in viel Wasser. — $(C_6H_5N_2.O)_2Hg$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. — Weifser, amorpher Niederschlag. Sehr beständig. — $C_6H_5N_2.OAg$. Graulichweifser, unlöslicher Niederschlag. Sehr beständig. Verpufft in höherer Temperatur sehr heftig.

Säurederivate des Diazobenzols. $C_6H_5N_2.Cl$. *Bildung.* Beim Schütteln des Bromids mit AgCl. — $(C_6H_5N_2Cl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Beim Fällen eines Diazosalzes mit salpetersäurehaltigem Platinchlorid. — Gelbe Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_6H_5N_2Cl.AuCl_3$. Krystallisirt aus warmem Alkohol in goldglänzenden Blättchen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol vollständig. — $C_6H_5N_2Br$. *Darstellung.* Eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol wird mit ätherischer Bromlösung vermischt. $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$. Das Tribromanilin bleibt bei dieser Reaktion im Aether gelöst. — Perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sehr unbeständig im trocknen Zustande. — **Perbromid** $C_6H_5N_2Br.Br_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsalzen oder der Sulfonsäure $C_6H_5.N_2SO_3K$ mit Brom und HBr. — *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von Diazobenzolnitrat mit HBr (oder NaBr) und Bromwasser fällt das Perbromid als ein rothbraunes Oel nieder, das, nach dem Waschen mit Aether, bald krystallinisch erstarrt. — Grofse gelbe Blätter, unlöslich in Wasser und Aether,

ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Im trocknen Zustande sehr beständig. Verpufft nur schwach beim Erhitzen. Zersetzt sich rasch in Gegenwart von Wasser, Alkohol, Aether. Geht durch anhaltendes Behandeln mit Aether in das Bromid $C_6H_5N_2Br$ über. Schweflige Säure erzeugt HBr und Diazobenzolsulfat. — $C_6H_5N_2.NO_3$. Lange Nadeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Explodirt, im trocknen Zustande, bei gelindem Erhitzen weit heftiger als Knallquecksilber. — $C_6H_5N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diazobenzolnitrats wird mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann das dreifache Vol. starken Alkohols und schließlich genügend Aether zugegeben. Man reinigt durch Lösen der öligen Fällung in dem dreifachen Vol. Alkohols und Fällen mit Aether. — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfließlich. Verpufft bei etwa 100°. Beständiger als das salpetersaure Salz. — Chromsaures Salz. Explosiv (GRIESS, CARO, *J.* 1867, 915).

Cyanid $C_8H_6N_4 = C_6H_5N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer kalten, wässrigen Lösung eines Diazobenzolsalzes in gut gekühlte, wässrige Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt beim Kochen mit Wasser Blausäure ab und verharzt. — $(C_6H_5N_2)_3.H_3FeCy_6$; — $(C_6H_5N_2).HFe(NO)Cy_5 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 12, 2120).

Pikrat $C_6H_5N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat und Natriumpikrat (BAYER, JAEGER, *B.* 8, 984). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Diazobenzolkaliumsulfit $C_6H_5N_2.SO_3K$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in eine kaltgehaltene, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein und fällt mit Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 73). — Gelbe Krystalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Giebt mit Bromwasser ziemlich glatt Tribromphenol. Trägt man aber in eine gesättigte, wässrige, auf 30° abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes eine Lösung von Brom in HBr ein, so scheidet sich Diazobenzolsuperbromid aus (E. FISCHER, *A.* 199, 304). $C_6H_5N_2SO_3K + 4Br + H_2O = C_6H_5N_2Br_3 + KHSO_4 + HBr$. Wird von Reduktionsmitteln (SO_2 oder Essigsäure und Zinkstaub) in phenylhydrazinsulfonsaures Kali $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$ übergeführt.

Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Diazobenzolnitrat oder aus Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5.N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ und HgO (KÖNIGS, *B.* 10, 1532). — Rothgelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 75—76°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Wasser Phenol und Stickstoff. Wird in der Kälte von conc. HCl, HNO_3 oder Kalilauge nicht angegriffen. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, in Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ (s. Phenylhydrazin) über.

Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolperbromid in wässriges Ammoniak ein und destillirt das gefällte braune Oel mit Wasser. Man erwärmt Nitrosophenylhydrazin mit verd., wässriger Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 92). $C_6H_5.N_2H_2(NO) = C_6H_5N_3 + H_2O$. Zu einem Gemisch von Diazobenzolsulfat und salzsaurem Hydroxylamin wird Soda gesetzt (FISCHER). $C_6H_5.N_2.OH + NH_2.OH = C_6H_5N_3 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Rohes salzsaures Phenylhydrazin wird in 15 Thln. H_2O gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung allmählich überschüssiges Natriumnitrit hinzugegeben. Man erhitzt dann die Lösung am Kühler langsam zum Sieden, bis die Gasentwickelung aufhört, extrahirt mit Aether und reinigt das Diazobenzolimid durch Destillation mit Wasser (FISCHER). — Blassgelbes Oel, von betäubendem, aromatisch-ammoniakalischem Geruch. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Lässt sich im Vacuum vollständig verflüchtigen, explodirt aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Conc. Salzsäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in NH_3 und Anilin gespalten.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols: GRIESS, *J.* 1866, 451.

p-Chlordiazobenzol $C_6H_4Cl.N_2.OH$. Citronengelber Niederschlag. — $(C_6H_4Cl.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Cl.N_2.Br.Br_2$. Gelbe Prismen. — $C_6H_4Cl.N_2.NO_3$.

p-Chlordiazobenzolimid $C_6H_4Cl.N_3$. Leicht schmelzbare Krystalle.

Dichlordiazobenzol (aus m-Dichloranilin?). $(C_6H_3Cl_2.N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.Br_3$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.NO_3$.

m-Bromdiazobenzolperbromid $C_6H_4Br.N_2.Br_3$ (WURSTER, *A.* 176, 173).

p-Bromdiazobenzol $C_6H_4Br.N_2.OH$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4BrN_2.OK$. — $C_6H_4Br.N_2.OAg$. — $(C_6H_4Br.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Br.N_2Cl.AuCl_3$. — $C_6H_4Br.N_2.Br$. *Bildung.* Aus dem Sulfat und $BaCl_2$ oder durch Zusatz von ätherischer Bromlösung zu einer Lösung von Diazoamidobrombenzol $C_6H_4Br.N_2.NH(C_6H_4Br)$. — Schuppen. — $C_6H_4Br.N_2.Br_3$. Orangegelbe, monokline

Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $C_6H_4Br.N_2.NO_3$. Schuppen oder Tafeln. — $C_6H_4Br.N_2.HSO_4$.

p-Bromdiazobenzolimid $C_6H_4Br.N_3$. Schuppen. Schmelzp.: 20°.

Cyanid $C_8H_5BrN_4 = C_6H_4Br.N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothbraun, körnig-krystallinisch. Schmelzp.: 127,5°.

Dibromdiazobenzol (Derivate des m-Dibromanilins) $(C_6H_3Br_2.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Br_2N_2.Br_3$. — $C_6H_3Br_2.N_2.NO_3$. Prismen.

Dibromdiazobenzolimid $C_6H_3Br_2.N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Aether.

p-Joddiazobenzol $C_6H_4J.N_2.OH$. Gelber Niederschlag. — $(C_6H_4JN_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4JN_2.Br_3$. — $C_6H_4JN_2.NO_3$. — $C_6H_4JN_2.HSO_4$.

Joddiazobenzolimid $C_6H_4J.N_3$. Gelblich weifse Krystalle, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Cyandiazobenzol s. Nitril der m-Amidobenzoësäure.

Nitrodiazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.OH$. 1. m-Derivat $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Würfelähnliche Säulchen.

m-Nitrodiazobenzolimid $C_6H_4(NO_2)N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 52°.

2. m-Derivat $(C_6H_4(NO_2).N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Lange Nadeln.

p-Nitrodiazobenzolimid. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in Aether.

2. p-**Diazotoluol** $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$. $(C_7H_7N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_7N_2.Br_3$. Krystallinisch. $C_7H_7N_2.NO_3$. Nadeln. — $C_7H_7N_2.HSO_4$. Nadeln oder Prismen (GRIESS, *J.* 1866, 458).

Cyanid $C_9H_8N_4 = C_7H_7N_2.CN.HCN$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolsalz und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothgelbe Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 77,5°.

XVIII. Diazoderivate der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der aromatischen Amine entstehen indifferente Diazokörper, im freien Zustande, $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SO_3H} + NHO_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. Dieselbe sind fest, unlöslich in Aether, explodiren im trocknen Zustande beim Erhitzen oder durch Schlagen. Von den Diazokörpern der Amine unterscheiden sich die Diazokörper der Sulfonsäuren durch ihre Unfähigkeit sich mit Säuren zu verbinden. Im Verhalten gegen Wasser und Alkohol stimmen sie aber mit den Diazoderivaten der Basen überein. $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + H_2O = C_6H_4\langle{}^{OH}_{SO_3H} + N_2$. — $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3H + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Von conc. Bromwasserstoffsäure werden sie, beim Kochen, in gebromte Sulfonsäuren übergeführt. $C_6H_3Br\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + HBr = N_2 + C_6H_3Br_2(SO_3H)$. — (SCHMIDT, *B*, 120, 138; LIMPRICHT, *B.* 10, 1535).

1. **Diazobenzolsulfonsäuren** (Benzolsulfondiazid) $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$.

1. m-Säure. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in mit Wasser angerührte m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 88). — Kleine, röthlichgelbe Säulen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich damit stürmisch bei 60°. Kochender absoluter Alkohol ist ohne Wirkung. Die trockene Säure verpufft heftig beim Erhitzen.

2. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure (SCHMITT, *A.* 120, 144). — *Darstellung.* p-Anilinsulfonsäure wird in mäfsig verd. Natronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch in überschüssige, kalte, verd. H_2SO_4 eingetragen (E. FISCHER, *A.* 190, 76). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Wasser von 60—70°. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenolsulfonsäure ein. Unlöslich in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzolsulfonsäure. Gasförmiges Ammoniak zerlegt die feste Diazobenzolsulfonsäure unter Explosion. Wird von PCl_5 bei 100° nicht angegriffen (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 263).

Diazobenzoldisulfonsäuren $SO_3H.C_6H_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. Derivat der Anilin-o-Disulfonsäure. Die freie Säure ist sehr unbeständig (DREBES, *B.* 9, 553). Leichter lassen sich die Salze darstellen, indem man in eiskalte, wässrige Lösungen der sauren Salze der Anilin-o-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet (ZANDER, *A.* 198, 24). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit absolutem Alkohol entsteht Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

$K.C_6H_3N_2S_2O_6$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht zersetzliche Nadeln.

2. Derivat der α-Anilin-m-Disulfonsäure. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure und fällt mit Aether (HEINZELMANN, *A.* 188, 174). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen zersetzen sich erst beim Erwärmen. Verkohlt beim Erhitzen ohne Verpuffung. Durch Natronlauge oder $BaCO_3$ tritt Zersetzung ein. Es lassen sich aber doch Salze dieser einbasischen Säure darstellen, wenn man in die wässrige Lösung der sauren Salze von α-Anilin-m-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet und dann mit Alkohol fällt. Dieselben Salze entstehen auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die neutralen Salze der Anilindisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 190, 223). $C_6H_3(NH_2)(SO_3K)_2 + 2HNO_2 = C_6H_3N_2(SO_3)SO_3K + KNO_2 + 2H_2O$. — $NH_4.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Feine Nadeln. — $K.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Röthliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische vierseitige Tafeln — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache mikroskopische Säulen.

3. Derivat der β-Anilin-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* Wie bei dem Derivat aus α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN; ZANDER, *A.* 198, 5). — Kleine Warzen. — $NH_4.C_6H_3N_2S_2O_6$ (Z.). — $K.\bar{A}$. Feine mikroskopische Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, klinorhombische Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine mikroskopische Nadeln.

Bromdiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3Br\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Aus p-Bromanilinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4$) und salpetriger Säure, bei Gegenwart von Alkohol (BORNS, *A.* 187, 371). — Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zersetzt sich durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit conc. HBr entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Brombenzolsulfonsäure.

Bromdiazobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von (s-)o-Bromanilin-m-Disulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$) mit salpetriger Säure (ZANDER, *A.* 198, 15). — Mikroskopische Tafeln. Explodirt nicht durch den Schlag. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $K.C_6H_2BrN_2S_2O_6 + 3H_2O$. Wird direkt aus dem Kaliumsalz der Bromanilindisulfonsäure dargestellt.

Dibromdiazobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibrom-p-Anilinsulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) (SCHMITT, *A.* 120, 156). — Gelblich-weiſse Schüppchen von sehr bitterem Geschmack. Zersetzt sich erst über 100° unter Verpuffung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. Beim Kochen mit Wasser erhält man Dibromphenolsulfonsäure. Durch Erhitzen mit Alkohol, unter Druck, entsteht Dibrombenzolsulfonsäure.

Dibromdiazoamidobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6 = C_6H_2Br_2\langle{NH \atop SO_3}\rangle N.NH.C_6H_2Br_2(SO_3H)$(?). *Bildung.* m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure ($NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$) scheidet beim Erwärmen mit Alkohol (95%) und Kaliumnitrit einen goldgelben Niederschlag des Salzes $(C_6H_2Br_2)_2N_3H_2(SO_3)_2K$ ab. Dasselbe krystallisirt aus Wasser von 70—80° in kleinen Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und zerfällt beim Kochen damit in Dibrombenzolsulfonsäure und Dibromanilinsulfonsäure, resp. deren Kaliumsalze. — Aus dem Kaliumsalze scheidet verd. Schwefelsäure die freie Diazosäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6$(?) aus. Sie bildet farblose mikroskopische Säulen, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heiſsem. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol entweicht Stickstoff, und es entsteht Dibromanilinsulfonsäure, neben einer anderen Sulfonsäure (BAESSMANN, *A.* 191, 229).

Dibromdiazobenzoldisulfonsäure $C_6H_2Br_2N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6HBr_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung des sauren Kaliumsalzes der Dibromanilin-m-Disulfonsäure scheidet sich das Salz $C_6HBr_2N_2(SO_3)_2K$ in mikrosko-

pischen, sechsseitigen, rhombischen Tafeln aus. Beim Erwärmen mit conc. HBr entsteht daraus Tribrombenzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 183).

Tribromdiazobenzolsulfonsäure $C_6HBr_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln der Sulfonsäure des a-Tribromanilins mit HNO_2 (SPIEGELBERG, *A.* 197, 291). — Gelbe mikroskopische Nadeln.

Nitrodiazobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit absol. Alkohol angerührte Nitroanilindisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Rothe Flocken. Geht beim Kochen mit Alkohol in Nitrobenzoldisulfonsäure und mit Wasser in Nitrophenoldisulfonsäure über.

2. Diazotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure. Mikroskopische, monokline Prismen. Löst sich unzersetzt in kaltem Wasser; beim Kochen mit Wasser entsteht o-Kresol-p-Sulfonsäure. Absoluter Alkohol erzeugt, beim Kochen, Aethylkresolsulfonsäure $C_7H_6(C_2H_5O).SO_3H$ (HAYDUCK, *A.* 172, 213). — Verhalten: HAYDUCK, *A.* 174, 344.

2. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man suspendirt fein gepulverte p-Toluidin-o-Sulfonsäure in absolutem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSEN, *A.* 172, 235). — Gelbe oder braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, o-Toluolsulfonsäure. Verpufft beim Erhitzen oder durch den Schlag.

3. Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Blätter. Löst sich fast unzersetzt in Wasser von 60°. Kochender Alkohol wirkt bei gewöhnlichem Druck nicht ein; bei einem Ueberdruck von 20 mm Quecksilber entsteht aber m-Toluolsulfonsäure (PETERMANN, *A.* 173, 201).

Bromdiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5BrN_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Br.\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. 1. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure und Brom eine gebromte Sulfonsäure dar und zerlegt Letztere, nach dem Vertheilen in absolutem Alkohol, durch salpetrige Säure (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Hellrothe Krystalle. Giebt beim Kochen mit Wasser Bromkresolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Bromtoluol-o-Sulfonsäure.

2. Derivat der einfach-gebromten p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 211). Braunrothes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit starkem Alkohol, unter Druck, Bromtoluol-m-Sulfonsäure.

3. Derivate der nitrirten o-Bromtoluol-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Die Säure wird reducirt und die entstandene Amidosäure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Bräunlich. Sehr leicht zersetzlich. Giebt beim Kochen mit Wasser o-Bromkresol-m-Sulfonsäure.

4. Derivat der nitrirten p-Brom-m-Toluolsulfonsäure (SCHÄFER). Kurze, dicke, rothe Nadeln. Wird von Wasser, HBr oder Alkohol leicht zerlegt.

5. Derivat der nitrirten p-Brom-o-Toluolsulfonsäure (SCHÄFER). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser, HBr oder Alkohol.

Dibromdiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch Bromwasser in Dibromtoluidin-p-Sulfonsäure übergeführt und Letztere, nach dem Vertheilen in Wasser, mit salpetriger Säure behandelt (HAYDUCK, *A.* 174, 352). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Geht beim Kochen mit Wasser in Dibromkresol-p-Sulfonsäure über. Kochender Alkohol ist, selbst bei Ueberdruck, ohne Wirkung.

Nitrodiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5N_3SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure. *Darstellung.* Man löst die Sulfonsäure in abgekühlter, rauchender Salpetersäure und fällt die Lösung mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 172, 117). — Mikroskopische Krystalle. Explodirt beim Erhitzen oder durch den Schlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, geht beim Kochen mit Wasser in Nitrokresol-p-Sulfonsäure über. Siedender absoluter Alkohol ist, selbst bei einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber, ohne Wirkung.

2. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man löst p-Toluidin-o-Sulfonsäure in stark abgekühlter rauchender Salpetersäure und verdunstet die Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, über Kalk (WECKWARTH, *A.* 172, 202). — Grofse, dunkelrothe

Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Giebt, mit Wasser gekocht, Nitrokresolsulfonsäure. Absoluter Alkohol wirkt erst beim Kochen unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber ein und erzeugt Nitrotoluolsulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 304).

3. Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* Man löst die p-Toluidin-m-Sulfonsäure in gut gekühlter rauchender Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit 3—4 Vol. Wasser und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur (PECHMANN, *A.* 173, 214). — Nadeln. Explodirt sehr heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Ueberdruck, entsteht o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure.

Dinitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4N_4SO_7 = CH_3.C_6H(NO_2)_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure, neben Mononitrodiazotoluolsulfonsäure. Setzt sich, nach Entfernung der Letzteren, aus der Lösung ab (PAGEL, *A.* 176, 306). — Kleine gelbliche Nadeln. Aeufserst leicht zersetzlich. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Wird von siedendem, absoluten Alkohol, selbst bei einem Ueberdruck von 320 mm Quecksilber, nicht zerlegt. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Bromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_3SO_5 = CH_3.C_6HBr(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure (WECKWARTH, *A.* 172, 203). — Gelbe Blättchen. Löst sich in Wasser unter Stickstoffentwicklung. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Alkohol.

Dibromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_3Br_2N_3SO_5 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure und Fällen mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 174, 355). — Mikroskopische Krystalle. Giebt beim Erwärmen mit HBr Tribromtoluolsulfonsäure.

XIX. Diazoamidoderivate $C_nH_{2n-13}N_3 = C_nH_{2n-7}N{:}N.NH(C_nH_{2n-7})$.

Das Diazobenzol und seine Homologen repräsentiren das Endprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinsalze. Lässt man aber salpetrige Säure auf überschüssiges Anilin einwirken, namentlich in alkoholischer Lösung, so entsteht ein intermediäres Produkt, das Diazoamidobenzol. $2C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5N{:}N.NH(C_6H_5) + 2H_2O$. Es bildet sich indem zunächst Diazobenzol entsteht und dieses, im Moment des Freiwerdens, sich mit 1 Molekül unzersetzten Anilins verbindet. $C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O$ und $C_6H_5.N_2.OH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O$. Es ist eine ganz allgemeine Eigenschaft der Diazokörper sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidoderivaten zu verbinden. Zahlreich gemischte, substituirte u. s. w. Diazoamidokörper können auf diese Weise dargestellt werden: $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + HNO_3$. Die Diazoamidoderivate sind krystallinisch, von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen verpuffen sie. Gegen Reagenzien verhalten sie sich ganz wie die Diazokörper, nur tritt bei allen Spaltungen stets noch 1 Mol. des aromatischen Amines auf. So erhält man z. B. beim Kochen des Diazoamidobenzols mit starker Salzsäure Phenol und salzsaures Anilin:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.NH_2.$$

Ueberschüssige salpetrige Säure führt, bei Gegenwart von Salpetersäure, die Diazoamidokörper in Diazokörper über. Die alkoholische Lösung der Diazoamidokörper wird von Essigsäure und Zinkstaub reducirt unter Bildung von Hydrazinen und 1 Mol. einer aromatischen Base. $C_6H_5.N_2.NH(C_6H_5) + H_4 = C_6H_5NH.NH_2$ (Phenylhydrazin) $+ C_6H_5.NH_2$. Die Diazoamidokörper haben kaum basische Eigenschaften. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, doch bilden sie Platinchloriddoppelsalze. Sie verbinden sich mit einigen Basen (z. B. Ag_2O) und die substituirten Diazoamidokörper verhalten sich geradezu wie Säuren.

Das Diazoamidobenzol wandelt sich leicht in das isomere Amidoazobenzol um. $C_6H_5.N{:}N.NH(C_6H_5) = C_6H_5.N{:}N.C_6H_4(NH_2)$. Diese Umwandlung erfolgt am glattesten, wenn eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit etwas salzsaurem Anilin einige Tage sich selbst überlassen bleibt. Sie erfolgt aber auch, wenn die alkoholische Lösung des Diazoamidobenzols sich selbst überlassen bleibt. Die alkoholische Lösung der Diazokörper färbt sich nicht auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ (Unterschied von Diazokörpern). Giebt man aber Essigsäure hinzu, so ent-

steht eine tieforangerothe Färbung (Chrysoïdinbildung; empfindliche Reaktion auf Diazoamidokörper) (O. WITT, *B.* 10, 1309).

Die Umlagerung eines Diazoamidoderivates in ein Amidoazoderivat ist aber nur möglich, wenn im ursprünglichen Körper die p-Stelle nicht besetzt ist. Sie erfolgt daher beim Diazoamidobenzol, nicht aber beim Diazoamidotoluol, das aus p-Toluidin bereitet ist.

Die Darstellung der Diazoamidokörper erfolgt am besten durch Behandeln eines Diazosalzes mit dem Amine. Das Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Amines giebt eine geringere Ausbeute, da der Alkohol zersetzend einwirkt, und der gebildete Diazoamidokörper eine molekulare Umwandlung erleidet.

1. **Diazoamidobenzol** $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N.N.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin (GRIESS, *A.* 121, 258). — *Darstellung.* Man lässt zu trocknem, völlig neutralem salzsauren Anilin allmählich eine auf + 5° abgekühlte, schwach alkalische Lösung von Natriumnitrit (spec. Gew. = 1,5) fließen. Die Nitritlösung darf kein kohlensaures Natron enthalten. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und presst ihn ab (MARTIUS, *Z.* 1866, 381). — Man löst 2 Mol. Anilin in Aether, fügt genau 1 Mol. Isoamylnitrit hinzu und lässt das Gemisch in offnen Schalen über Schwefelsäure verdunsten (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1074). — Man bringt die wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt (KEKULÉ, *Lehrbuch* 2, 726).

Goldgelbe Blätter (aus Alkohol), große platte Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 91° (cor.) zu einem rothbraunen Oel. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem. Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit starker Salzsäure in Phenol, Stickstoff und Anilin. Bringt man in eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol vorsichtig Bromwasserstoffsäure (oder Salzsäure), so werden Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin gebildet (KEKULÉ). $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + HBr = C_6H_5N_2.Br + C_6H_5.NH_2.HBr$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol mit einer ätherischen Bromlösung, so scheidet sich Diazobenzolbromid aus, während Tribromanilin gelöst bleibt. $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$.

$C_6H_5.N_2.N.C_6H_5.Ag$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und Diazoamidobenzol. — Rothgelbe Nadeln (GRIESS, *A.* 137, 53). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit salzsäurehaltigem Platinchlorid. — Kleine röthliche Nadeln oder Prismen. Sehr unbeständig.

Substitutionsprodukte des Diazoamidobenzols: GRIESS, *A.* 121, 269.

Diazoamidochlorbenzol $C_{12}H_9Cl_2N_3 = C_6H_4Cl.N_2.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von p-Chloranilin. — Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 124,5°.

Diazoamidodichlorbenzol $C_{12}H_7Cl_4N_3 = C_6H_3Cl_2.N_2.NH.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus m-Dichloranilin und salpetriger Säure. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Aether. Leicht löslich in alkoholischer Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Platinchlorid.

Diazobenzolamidobrombenzol $C_{12}H_{10}BrN_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$ oder $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und p-Bromanilin (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Anilin (GRIESS, *B.* 7, 1618). Da in beiden Fällen derselbe Körper entsteht, muss das eine Mal eine Umlagerung des Moleküls erfolgen. — Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $(C_{12}H_{10}BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fahlgelber Niederschlag.

Diazoamidobrombenzol $C_{12}H_9Br_2N_3 = C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure. — Gelbrothe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 145°. — $(C_{12}H_9Br_2N_3.HCl)_2.PtCl$.

Diazoamidodibrombenzol $C_{12}H_7Br_4N_3 = C_6H_3Br_2.N_2.NH.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus m-Dibromanilin und HNO_2. — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

Diazoamidonitrobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$.

1. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und HNO_2. — Kleine, rothgelbe oder rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 195,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von p-Nitranilin. — Körnig-krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 224,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Silberoxyd, aber nicht mit Platinchlorid.

Gemischte Diazoamidoderivate. Gleichwie das Anilin und seine Homologen auf Diazosalze einwirken, so verbinden sich auch primäre und sekundäre Basen der Fett-reihe mit Diazosalzen zu gemischten Diazoamidokörpern. Tertiäre Basen zeigen da-gegen ein abweichendes Verhalten. — Die im Nachfolgenden zu beschreibenden Körper sind ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig und verhalten sich wie schwache Basen. Bringt man ihre alkoholische Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so entsteht nach einigen Tagen Amidoazobenzol (BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 148).

Diazobenzoldimethylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Diazo-benzolnitrat und wässrigem Dimethylamin. — Schwach gelbliches Oel. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destilliren, bei gröfseren Mengen tritt Explosion ein. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und in Säuren. Die Ver-bindungen mit Säuren sind sehr unbeständig: in wässriger Lösung zersetzen sie sich schon in der Kälte in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalze. — Verbindet sich mit Platinchlorid. — Die Einwirkung von salzsaurem Anilin erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.C_6H_4(NH_2) + NH(CH_3)_2.HCl$.

Pikrat $C_8H_{11}N_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Aether. Krystallisirt unzersetzt aus Aether.

Diazobenzoläthylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diazobenzol-nitrat und Aethylamin. Entsteht auch (?) bei der Einwirkung von Aethylamin auf Diazo-benzolperbromid (GRIESS, *A.* 137, 66). — Pikrat $C_8H_{11}N_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Verhält sich wie das pikrinsaure Salz des Diazobenzoldimethylamin.

Diazobenzoläthylazid $C_8H_{12}N_4 = C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen eines Diazobenzolsalzes in eine kalte, wässrige Lösung von Aethylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 199, 306). $C_6H_5N_2.NO_3 + N_2H_3(C_2H_5) = C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5).HNO_3$. — Oel, löslich in Aether. Sehr unbeständig. Wird von Alkalien leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind aber höchst unbeständig. Das Platindoppelsalz ist explosiv. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Phenol, Stickstoff und Aethylhydrazin. Wird von HgO sofort unter Stickstoffentwickelung, zerstört. Zerfällt beim Behandeln mit Zinkstaub und Essig-säure, in alkoholischer Lösung, quantitativ in Phenylhydrazin und Aethylhydrazin. $C_6H_5N_2.N_2H_2(C_2H_5) + 4H = C_6H_5.NH.NH_2 + C_2H_5.NH.NH_2$.

2. **Diazoamidotoluol** $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Ein-leiten von salpetriger Säure in eine Lösung von p-Toluidin in Aetheralkohol (GRIESS, *A.* 121, 277). — Gelbe oder rothgelbe Nadeln und Prismen. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Diazoamidotoluol in ein isomeres Amidoazotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(NH)_2$ umzuwandeln.

Diazobenzolamidotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.NH(C_7H_7)$ oder $C_7H_7.N_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Diazobenzolnitrat (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus Anilin und p-Diazotoluolnitrat (GRIESS, *B.* 7, 1619). Da in beiden Fällen derselbe Körper entsteht, so muss in einem Falle eine molekulare Umlagerung bei der Bildung desselben erfolgen. — Schmale, gelbe Blättchen.

XX. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2 = (C_nH_{2n-7})NH.NH_2$.

(E. FISCHER, *A.* 190, 67). Das in der Fettreihe angewandte Verfahren zur Dar-stellung von Hydrazinen: Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, ist auch in der aromatischen Reihe verwendbar, soweit Nitrosoamine überhaupt dargestellt sind. Es werden auf diese Weise die sekundären Hydrazine (mit einem Alkoholradikal) erhalten.

$$C_6H_5N(CH_3)NO + H_4 = C_6H_5N(CH_3).NH_2 + H_2O.$$

Nitrosomethylanilin — Methylphenylhydrazin.

Allgemeiner anwendbar ist die Reduktion der Diazokörper zu Hydrazinen durch überschüssiges Alkalidisulfit. Es entsteht ein hydrazinsulfonsaures Salz, das durch Kochen mit conc. HCl in ein Hydrazin und in $KHSO_4$ zerfällt.

$$C_6H_5.N_2NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5N_2H_2.SO_3K + KHSO_4 + HNO_3$$
$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + KHSO_4.$$

Eine dritte Bildungsweise der Hydrazine besteht in der Reduktion von Diazoamido-körpern durch Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung.

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5N{:}N.NH.C_6H_5} + H_4 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2}$$

Die aromatischen Hydrazine sind ölig oder besitzen einen niederen Schmelzpunkt und sieden unter geringer Zersetzung. Sie lösen sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Abweichend von den Hydrazinen der Fettreihe verbinden sie sich nur mit 1 Mol. einer einbasischen Säure. Von Oxydationsmitteln werden die aromatischen Hydrazine äufserst leicht angegriffen. Die primären Hydrazine reduciren FEHLING'sche Lösung. Sekundäre Hydrazine verlieren bei der Oxydation (mit HgO, in alkoholischer Lösung) zwei Atome Wasserstoff und gehen in Tetrazonderivate über:

$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + O_2 = C_6H_5N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5.$$

Durch salpetrige Säure wird der Wasserstoff der NH-Gruppe im Phenylhydrazin durch NO vertreten: es resultirt ein Nitrosohydrazin. Durch Alkylbromide wird ebenfalls zunächst der Wasserstoff der NH-Gruppe vertreten, doch entsteht gleichzeitig ein isomeres, symmetrisches, sekundäres Hydrazin.

$$C_6H_5.NH.NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5N(C_2H_5).NH_2.HBr = C_6H_5NH.NH(C_2H_5).HBr.$$

Bei der Einwirkung von C_2H_5Br auf Phenylhydrazin wird das zunächst entstende unsymmetrische Aethylphenylhydrazin sofort in das Bromür einer Ammoniumbase übergeführt.

$$C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5\overset{V}{N}(C_2H_5)_2(NH_2)Br.$$

Gegen Säurechloride, Säureanhydride oder zusammengesetzte Aether organischer Säuren verhält sich Phenylhydrazin wie Ammoniak, d. h. es entstehen amidartige Säurederivate, wobei ein Wasserstoffatom des Phenylhydrazins durch ein Säureradikal vertreten wird.

$$2C_6H_5.N_2H_3 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.C_2O_2 + 2C_2H_5.OH.$$

Durch Säureradikale (z. B. Chlorbenzoyl) kann aber auch ein zweites Wasserstoffatom im Phenylhydrazin vertreten werden. Auch darin gleicht das Phenylhydrazin dem Ammoniak, dass 2 Mol. desselben sich mit 1 Mol. CO_2 oder CS_2 verbinden. Dagegen vereinigt sich Phenylhydrazin mit nur 1 Mol. von Aldehyden, unter Abscheidung von Wasser.

$$C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CHO = C_6H_5.NH(CH.CH_3) + H_2O.$$

Phenylhydrzain verbindet sich direkt mit Cyan $(CN)_2$. Bei der Vereinigung mit Alkylisocyanaten oder Senfölen entstehen substituirte Hydrazinharnstoffe.

Die Diazoderivate der Amidosulfonsäuren gehen bei der Reduktion in Sulfonsäuren oder Hydrazine über.

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N + H_4 = C_6H_4(SO_3H)NH.NH_2.$$

1. Phenylhydrazin $C_6H_8N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von phenylhydrazinsulfonsaurem Alkali mit conc. Salzsäure. $C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + KHSO_4$. Diazoamidobenzol zerfällt beim Behandeln seiner alkoholischen Lösung, in der Kälte, mit Zinkstaub und Essigsäure, in Anilin und Phenylhydrazin. $C_6H_5N.N{:}NHC_6H_5 + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.N_2H_3$. — *Darstellung.* 20 Thle. Anilin werden in 50 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 80 Thln. Wasser gelöst und in der Kälte durch Zugabe der berechneten Menge Natriumnitirt (gelöst in der doppelten Menge Wasser und mit HCl schwach angesäuert) in Diazobenzolchlorid umgewandelt. Man giefst die Lösung sofort in eine eiskalte, gesättigte Lösung von Natriumsulfit (2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Anilin) und, sobald sich eine Probe der abgeschiedenen Krystalle in der darüber stehenden Flüssigkeit beim Erwärmen ohne Gasentwickelung klar löst, erwärmt man das Gemenge vorsichtig auf dem Wasserbade, so dass sich das ausgeschiedene Salz gröfstentheils löst, und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure. Schliefslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung mit Zinkstaub bis zu völliger Entfärbung. Die filtrirte Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt $^1/_3$ Vol. rauchende Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Hydrazin mit Natronlauge. Das meiste Hydrazin wird dadurch ölig gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Das rohe Hydrazin wird über K_2CO_3 entwässert und dann rektificirt. — Schwach aromatisch riechendes Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 23°. Siedep.: 233—234° bei 750 mm. Spec. Gew. = 1,091 bei 21°. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Anilin. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, fast unlöslich in conc. Alkalien. Mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel, wird aber von Oxydationsmitteln äufserst leicht zerstört. Uebergiefst man überschüssiges Quecksilberoxyd mit Hydrazinsulfatlösung, so scheidet sich wenig Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ ab, während die Lösung Diazobenzolsulfat enthält: $(C_6H_5N_2H_3)_2.H_2SO_4 + O_4 = (C_6H_5N_2)_2SO_4 + 4H_2O$. — FEHLING'sche Lösung wird selbst von sehr verdünnten Phenylhydrazinlösungen, in der

Eisessig. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, mit gleichviel Wasser verdünnt und durch überschüssige rauchende Salzsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in heißer, sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt vom ungelösten Diphenylamin ab und fällt die Lösung mit Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 190, 174). — Gelbliches Oel. Bleibt bei — 17° flüssig. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in NH_3 und Diphenylamin. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol u. s. w. Bräunt sich an der Luft. Wirkt (infolge der Schwerlöslichkeit) selbst bei Siedehitze kaum auf FEHLIN'sche Lösung. Löst sich in conc. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. Erzeugt mit salpetriger Säure Nitrosodiphenylamin und Stickoxydul. $(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2HNO_2 = (C_6H_5)_2N(NO) + N_2O + 2H_2O$. — Von HgO, Ag_2O u. s. w. wird Diphenylhydrazin, in der Hitze, zu Diphenylamin oxydirt. $2(C_6H_5)_2N_2H_2 + O = 2(C_6H_5)_2NH + N_2 + H_2O$. In der Kälte entsteht aber Tetraphenyltetrazon. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in conc. HCl. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base. — $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Wird von Wasser theilweise zersetzt.

Tetraphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2.N.N : N.N(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man schüttelt Diphenylhydrazin mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol (FISCHER, *A.* 190, 182). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 123°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich leicht in warmem CS_2. Färbt sich beim Uebergießen mit conc. Säuren blau und löst sich langsam unter Zersetzung.

Säurederivate des Phenylhydrazins.

Acetylphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid oder auch beim Kochen der Base mit Eisessig (FISCHER, *A.* 190, 129). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 128,5°. Destillirt größtentheils unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird beim Kochen mit conc. Säuren in Essigsäure und Phenylhydrazin gespalten. Giebt mit salpetriger Säure ein unbeständiges Nitrosoderivat von sauren Eigenschaften. Wird, in Chloroformlösung, von HgO zu Acetyldiazobenzol $C_6H_5N_2.C_2H_3O$ (?) oxydirt.

Oxalyldiphenylhydrazin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalester mit Phenylhydrazin auf 110° (FISCHER). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 277—278°. Destillirt größtentheils unzersetzt.

Phenylbenzolsulfazid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.N_2H_2(C_6H_5.SO_2)$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Benzolsulfonsäurechlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Phenylhydrazin (in Aether gelöst) (FISCHER). Beim Versetzen der sauren Lösung eines Diazobenzolsalzes mit einer conc. wässrigen Lösung von SO_2 (KOENIGS, *B.* 10, 1531). $2C_6H_5.N_2Cl + 3SO_2 + 4H_2O = (C_6H_5)N_2H_2(C_6H_5.SO_2) + N_2 + 2H_2SO_4 + 2HCl$. Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$ wird in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt (KOENIGS). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 145—146°. Unlöslich in kaltem Wasser, verd. Säuren und Alkalien. Schwer löslich in Aether, etwas leichter in heißem $CHCl_3$, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Wird, in alkoholischer Lösung, von HgO zu benzolsulfinsaurem Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$ oxydirt.

Phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.N_2H_2.CO.O.(C_6H_5.N_2H_4)$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von 1 Thle. Phenylhydrazin und 10 Thln. H_2O mit CO_2 (E. FISCHER, *A.* 190, 124). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und Aether. Wird von Säuren und heißem Wasser leicht zersetzt. Zerfließt an der Luft unter Abgabe von CO_2. Reducirt FEHLING'sche Lösung sofort.

Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O = C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (FISCHER, *A.* 190, 113). — Blättchen (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp: 170°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Aceton. Wird von rauchender Salzsäure in CO_2, NH_3 und Phenylhydrazin gespalten. Die salzsaure Lösung liefert mit Natriumnitrit ein krystallisirtes Nitrosoderivat, das durch Zinkstaub wieder in Phenylsemicarbazid übergeht, beim Kochen mit Alkalien aber in Diazobenzolimid, CO_2 und NH_3 zerfällt.

Methylphenylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O = C_6H_5N(CH_3).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Methylphenylhydrazin und Kaliumcyanat (E. FISCHER, *A.* 190, 164). — Feine Krystallmasse. Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether. Leicht löslich in conc. warmer Salzsäure, damit eine unbeständige Verbindung bildend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Nitrosomethylphenylsemicarbazid $C_6H_5N(CH_3).N(NO).CO.NH_2$. *Darstellung.*

Eine gut gekühlte, alkoholische Lösung von Methylphenylsemicarbazid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt, dann überschüssige Natriumnitritlösung zugegeben und mit Wasser gefällt (FISCHER). — Goldglänzende Blättchen. Schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 77°. Reduktionsmittel erzeugen Methylphenylsemicarbazid.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = C_6H_5.NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylisocyanat und Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 104). — Monokline Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt mit rauchender Salzsäure bei 100° in CO_2, Phenylhydrazin und Aethylamin. Die wässrige Lösung giebt mit FEHLING'scher Lösung eine blauschwarze Färbung und einen blauschwarzen Niederschlag; beim Erwärmen wird Cu_2O abgeschieden (empfindliche Reaktion).

Nitrosoäthylphenylsemicarbazid $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.N(NO).NH.CO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Carbazids $C_9H_{13}N_3O$ wird mit rauchender Salzsäure und $NaNO_2$ versetzt (FISCHER). — Feine gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter geringer Gasentwickelung bei 86,5°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, sehr schwer in Wasser, $CHCl_3$. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren. Löst sich in kalten, verdünnten Alkalien unzersetzt, wird aber beim Kochen damit glatt gespalten in Diazobenzolimid, CO_2 und Aethylamin.

Phenylsulfoncarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.N_2H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Man giebt CS_2 zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 190, 114). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmilzt unter geringer Gasentwickelung bei 96—97°. Schwer löslich in Aether, CS_2, leicht in warmem Aceton.

Aus der Lösung der Substanz in verd. wässrigem Kali wird durch verd. H_2SO_4 die freie Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5.NH.NH.CS.SH$ gefällt. Sie scheidet sich in kleinen, glänzenden Blättchen aus, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, zersetzt sich aber in diesen Lösungen äufserst leicht. Beim Erhitzen auf 40—90° zerfällt sie in CS_2, H_2S, NH_3 und Diphenylsulfocarbazid.

Diphenylsulfocarbazid $C_{13}H_{14}N_4S = (C_6H_5.N_2H_2)_2.CS$. *Bildung.* Beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110° (FISCHER) $(C_6H_5.N_2H_3)_2.CS_2 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.CS + H_2S$. — Dreiseitige Prismen (aus warmem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol. Färbt sich beim Kochen mit Alkohol, Eisessig u. s. w. grün. Schmilzt gegen 150° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. — Löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe, Säuren fallen aus der Lösung blauschwarze Flocken $C_{13}H_{12}N_4S$. Dieser Farbstoff ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ ist dunkelroth und wird beim Verdünnen mit $CHCl_3$ grün. Auf Zusatz von Alkohol wird der Farbstoff in blauschwarzen, mikroskopischen Krystallen gefällt.

Diphenylsulfosemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5.N_2H_2.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *A.* 190, 122). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, CS_2, leichter in Aceton und heifsem Alkohol. Löst sich in verd. wässrigen Alkalien, beim Erwärmen, leicht auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Wird bei längerem Kochen mit conc. HCl in Phenylhydrazin und Phenylsenföl gespalten. Die heifse alkoholische Lösung reducirt sofort HgO.

Methyldiphenylsulfosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5.N(CH_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylphenylhydrazin und Phenylsenföl (FISCHER, *A.* 190, 166). — Krystalle. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit $CHCl_3$ und HgO entschwefelt.

Phenylhydrazincyanid $C_6H_8N_2.(CN)_2$. *Darstellung.* Man leitet Cyangas in ein Gemenge von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thln. Wasser (FISCHER, *A.* 190, 138). — Blättchen (monokline Krystalle). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Löst sich leicht in verd. Salzsäure. Die Lösung in Alkalien absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in verd. H_2SO_4 giebt mit Natriumnitrit einen flockig-krystallinischen Niederschlag von grofser Beständigkeit (Nitrosoderivat?).

Phenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = C_6H_5.NH.NH.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + H_2O$ entsteht beim Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine Lösung von Kaliumdisulfit (RÖMER, *Z.* 1871, 481) oder beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit $K_2S_2O_7$ auf 80° (FISCHER, *A* 190, 97). $4C_6H_8N_2 + 2K_2S_2O_7 = 2C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + (C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4 + KHSO_4$. — Das Kaliumsalz bildet farblose Schuppen. Es löst sich

schwer in kaltem Wasser, Alkohol und conc. Kalilauge. Beim Kochen mit HCl zerfällt es in Kaliumdisulfat und Phenylhydrazinsalz. $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = KHSO_4 + C_6H_8N_2.HCl$. Es reducirt Ag-, Hg-, Cu-Salze. Trägt man in seine heiße wässrige Lösung HgO oder $K_2Cr_2O_7$ ein, so wird gelbes diazosulfonsaures Kalium $C_6H_5.N_2.SO_3K$ gebildet.

Hydrazinbenzolsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2H_3$. *Bildung*. Trägt man p-Diazosulfonsäure in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so färbt sich die Lösung intensiv roth, offenbar durch Bildung des Salzes $SO_3K.C_6H_4.N_2SO_3K = C_6H_4N_2SO_3 + K_2SO_3$. Erwärmt man die Lösung, oder säuert man an, so wird die Lösung hellgelb und zeigt nun die charakteristischen Reaktionen der Hydrazinkörper. $SO_3K.C_6H_4.N_2SO_3K + K_2SO_3 + H_2O = SO_3K.C_6H_4.N_2H_2.SO_3K + K_2SO_4$. Das entstandene Salz ist leicht löslich und konnte nicht isolirt werden. Erhitzt man es mit conc. HCl, so scheidet sich freie Hydrazinbenzolsulfonsäure aus. $(SO_3K).C_6H_4.N_2H_2(SO_3K) + HCl + H_2O = (SO_3H).C_6H_4.N_2H_3 + KCl + KHSO_4$ (FISCHER; RÖMER). — Die freie Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in Alkohol und in kaltem Wasser. Reducirt Silbersalze. — $Ba(C_6H_7N_2SO_3)_2 + 5H_2O$. Große Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (RÖMER). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (R.).

Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden. Phenylhydrazin verbindet sich meist mit 1 Mol. Aldehyd zu indifferenten, gut krystallisirten Körpern, zum Theil von großer Beständigkeit. Alle werden beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Phenylhydrazin und Aldehyd gespalten.

Aethylidenphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H(CH.CH_3)$. *Darstellung*. Man trägt in eine ätherische Phenylhydrazinlösung etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd ein (FISCHER, *A.* 190, 136). — Krystalle (aus Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. Wird beim Kochen mit Wasser in Aldehyd und Hydrazin gespalten.

Ein anderer Körper entsteht, wenn das Gemisch von Phenylhydrazin und Aldehyd direkt mit conc. Salzsäure erwärmt wird. Er ist körnig-krystallinisch und besitzt schwach basische Eigenschaften.

Phenylfurfurazid $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2H(C_5H_4O)$. *Bildung*. Aus Phenylhydrazin und Furfurol (FISCHER, *A.* 190, 137). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

2. p-**Tolylhydrazin** $C_7H_{10}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung*. Aus p-Toluidin, wie Phenylhydrazin aus Anilin (E. FISCHER, *B.* 9, 890). — Blättchen, Schmelzp.: 61°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 240—244°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-**Ditolylhydrazin** $C_{14}H_{16}N_2 = (C_7H_7)_2.N_2H_2$. *Bildung*. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosoditolylamin mit Zinkstaub und Essigsäure (LEHNE, *B.* 13, 1546). — Blättrige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Schwache Base; löst sich in verd. Mineralsäuren erst beim Kochen. Wird von Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in Ditolylamin übergeführt. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in Nitrosoditolylamin und Stickoxydul. Mit Brom entsteht Tetrabromditolylamin.

$C_{14}H_{16}N_2.HCl$. Feine Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Das **Benzoylderivat** schmilzt bei 186,5°.

XXI. Phenole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$.

Als Phenole bezeichnet man diejenigen Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die OH-Gruppe im Kern enthalten. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen:

1. beim Schmelzen der Sulfonsäuren derselben mit überschüssigem Kali (KEKULÉ; WÜRTZ; DUSART, *Z.* 1867, 299—301).

$$C_6H_5.SO_3H + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. beim Behandeln der Amidoderivate mit wässriger salpetriger Säure:

$$C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

3. durch direktes Einleiten von Sauerstoff in die mit etwas Chloraluminium versetzten und zum Kochen erhitzten Kohlenwasserstoffe (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 463).

$$C_6H_6 + O = C_6H_5(OH).$$

4. Viele Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen beim Erhitzen mit Baryt oder auch mit HBr, oder HJ in CO_2 und Phenole:

$$C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O.$$

Phenol C_6H_6O und Kresol C_7H_8O entstehen bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen; Thymol $C_{10}H_{14}O$ ist ein natürlich vorkommendes Phenol. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann in den Phenolen durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die Phenole verhalten sich in vielfacher Hinsicht den Alkoholen ähnlich und nähern sich den Säuren nur durch die gröfsere Beständigkeit ihrer, in Wasser gröfstentheils sehr leicht löslichen, Metallsalze.

Die Alkylderivate der Phenole gewinnt man durch Behandeln der Phenole mit 1 Mol. Aetzkali und 1 Mol. Alkyljodür:

$$C_6H_5.OH + KHO + CH_3J = C_6H_5.OK + CH_3J + H_2O = C_6H_5.O.CH_3 + KJ + H_2O.$$

Eine zweite Bildungsweise besteht in dem Zerlegen der Alkylderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit Baryt:

$$\underset{\text{Methyl-p-Oxybenzoësäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Methylphenyläther.}}{CH_3O.C_6H_5}$$

Die Alkylderivate der Phenole entsprechen den gemischten Aethern der Fettreihe. Wie Letztere werden sie durch Aetzkali nicht gespalten, wohl aber durch HBr oder HJ. Gegen Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxydationsmittel verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

$$CH_3.OC_6H_5 + HNO_3 = CH_3.OC_6H_4(NO_2) + H_2O$$
$$CH_3.OC_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.OC_6H_4(SO_3H) + H_2O.$$

Die Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Säuren erhält man am besten bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Phenole. Durch Alkalien werden diese Verbindungen verseift. Im. hohen Grade charakteristisch für die Phenole ist die Leichtigkeit, mit welcher aus ihnen Substitutionsprodukte dargestellt werden können. Nitrophenol bildet sich z. B. schon bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol, während Kohlenwasserstoffe nur von conc. Salpetersäure nitrirt werden. So grofs ist das Vermögen der Phenole Substitutionsprodukte zu bilden, dass das Nitrophenol sich leicht chloriren und bromiren lässt, währenddem Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe oder der Säuren nur schwer von Chlor angegriffen werden. (Das Umgekehrte, d. h. das Nitriren von Chlor- oder Bromderivaten gelingt sehr leicht.) Auch mit Schwefelsäure (gewöhnlicher, englischer) verbinden sich die Phenole leicht, dabei beständige Sulfonsäuren bildend.

Nähern sich daher die Phenole in mancher Hinsicht den Alkoholen, so entfernen sie sich von diesen wieder dadurch, dass heftige Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, nicht oxydirend, sondern substituirend einwirken. Eine glatte Oxydation der freien Phenole gelingt überhaupt nicht. Zwar absorbiren die Phenole, in Gegenwart von Alkalien, direkt Sauerstoff, auch reduciren sie (namentlich die mehratomigen Phenole) die Lösungen der edlen Metalle, aber diese und ähnliche Oxydationsvorgänge sind complicirt. Es treten Condensationen ein und die Produkte scheinen der Chinonreihe anzugehören. Es wird offenbar bei den Phenoloxydationen das Hydroxyl zunächst in Mitleidenschaft gezogen. Und in der That, ersetzt man den Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl, so verhält sich das Produkt — der Phenolalkyläther — gegen Oxydationsmittel (CrO_3) wie ein Kohlenwasserstoff, d. h. es wird nur die (direkt durch Kohlenstoff an den Kern gebunden) Seitenkette oxydirt. $CH_3.C_6H_4.OCH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OCH_3 + H_2O.$

Die Phenole entstehen aus den Amidoderivaten der Carbüre C_nH_{2n-6} und können wieder in diese Basen zurückverwandelt werden, wenn man sie mit trocknem Chlorzinkammoniak (gebildet durch Sättigen von trocknem Chlorzink mit Ammoniakgas) auf 200—300° erhitzt. $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$ (Merz, Weith, *B.* 13, 1298).

In höherer Temperatur und bei Gegenwart von Kali oder Natron verbinden sich die Phenole mit CO_2 zu Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$. Dieselbe Reaktion erfolgt beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorkohlenstoff CCl_4 mit Natron. Wendet man hierbei Chloroform statt CCl_4 an, so entstehen die Aldehyde der Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$. $C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = OH.C_6H_4.COH + 3NaCl + 2H_2O.$

Eine allgemeine Reaktion der Phenole besteht darin, dass ihre wässerigen Lösungen mit neutralem Eisenchlorid eine blaue, grüne, rothe oder rothviolette Färbung zeigen. Die Färbung wird nur durch die Gegenwart des Hydroxyls bewirkt. Ist der Wasserstoff darin durch Radikale vertreten, so tritt keine Färbung ein. Die Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion entweder gar nicht, oder in vermindertem Grade. Dafür

tritt die Färbung bei manchen Carboxylderivaten der Phenole (d. h. den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$) auf (z. B. bei Salicylsäure $OH.C_6H_4.CO_2K$) (H. SCHIFF, *A.* 159, 164).

Schüttelt man Phenol mit conc. Schwefelsäure, der vorher 5% festes Kaliumnitrit zugesetzt sind, so färbt sich die Lösung braun, dann grün und zuletzt sehr bald blau. Diese Reaktion zeigen Phenol, Kresol, Thymol und mehratomige Phenole, wie Orcin, Resorcin, Phloroglucin (LIEBERMANN, *B.* 7, 248, 806, 1098).

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole entstehen die Chlorderivate der Carbüre C_nH_{2n-6}. $C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$. Die Ausbeute an Chlorbenzol C_6H_5Cl bleibt aber weit hinter der Theorie zurück, da gleichzeitig große Mengen von Phosphorsäurephenylestern gebildet werden. Auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Phenole tritt kein einfacher Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ein. Phenol liefert hierbei Thiophenol $C_6H_5.SH$, aber zugleich viel Nebenprodukte. Der Sauerstoff ist überhaupt ziemlich fest in den Phenolen gebunden, da er sich im aromatischen Kern befindet. Bei der Zerlegung von Essigsäurephenylester durch Kaliumsulfhydrat wird kein Thiophenol gebildet. Die Umsetzung erfolgt vielmehr nach der Gleichung:

$$C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK.$$

Der an C_6H_5 gebundene Sauerstoff bleibt also, bei der Zerlegung, mit der Phenylgruppe verbunden. Stellt man die Phenole den Alkoholen an die Seite, so scheint es angezeigt, die Phenole als den tertiären Alkohole analoge Körper zu betrachten. In Letzteren ist das Hydroxyl mit einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden, und ganz so ist auch das HO in Phenol gelagert:

```
          CH
       /      \
    CH          CH
     |          |
    CH          CH
       \      /
          C
          |
          OH
```

Wie die Phenole unterliegen auch die tertiären Alkohole keiner so glatten, direkten Oxydation, wie die primären und sekundären Alkohole (s. oben).

Eine sehr bemerkenswerthe Analogie zwischen Phenolen und tertiären Alkoholen hat MENSCHUTKIN (*Ж.* 10, 385; *A.* 197, 220) bei der Aetherifikation der Phenole nachgewiesen. Erhitzt man Phenole mit Essigsäure auf 155°, so verläuft die Bildung der Essigsäureester durchaus wie bei den tertiären Alkoholen. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Aetherifikation ist bei den Phenolen ebenso unbedeutend (0,55—1,45), wie bei den tertiären Alkoholen. Der Grenzwerth ist gering (Phenol = 8,64; Thymol = 9,46), ganz wie bei den tertiären Alkoholen, bei denen der geringe Grenzwerth gerade einen charakteristischen Unterschied der tertiären von den primären und sekundären Alkoholen bildet. Man kann die Phenole geradezu wie (ungesättigte) tertiäre Alkohole betrachten. Bei den ungesättigten tertiären Alkoholen steigt der Grenzwerth der Aetherifikation in dem Maße, wie die einzelnen Alkohole sich von den gesättigten Alkoholen entfernen. Die Phenole schließen sich dieser Regelmäßigkeit vollkommen an:

$C_{10}H_{20}O = 0{,}46$	$C_{10}H_{18}O = 3{,}10$	$C_{10}H_{14}O = 9{,}46$	$C_{10}H_7.OH = 6{,}16.$
$(C_3H_7)_2C(C_3H_5).OH$	$(C_3H_7)C(C_3H_5)_2.OH$	$CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH.$	

In einem Punkte unterscheiden sich aber die Phenole durchaus von den tertiären Alkoholen. Letztere werden durch wasserentziehende Mittel leicht in Alkylene und Wasser gespalten. Nichts Aehnliches geschieht bei den Phenolen. Thymol wird z. B. von P_2O_5 wie folgt gespalten: $CH_3.C_6H_3(C_3H_7)OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4(OH)$.

Den Phenolen kann direkt Sauerstoff entzogen werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (BAEYER, *A.* 140, 295) $C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$. — Methylphenyläther $CH_3O.C_6H_5$ wird aber durch Zinkstaub nicht reducirt.

1. Phenol (Carbolsäure) $C_6H_5.OH$. *Vorkommen.* Im Bibergeil (Castoreum) in sehr kleiner Menge (WÖHLER, *A.* 67, 360); im Kuhharne (STÄDELER, *A.* 77, 18). Normaler Menschenharn hält im Liter 4 mg Phenol (MUNK, *B.* 9, 1596); in pathologischem Harn steigt der Phenolgehalt bis auf 1,5575 g im Liter, und dieser hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indikangehalt (SALKOWSKI, *B.* 9, 1595). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Knochen ... (REICHENBACH). Beim

Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kali. (Mit Natron erhält man viel weniger Phenol DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 394). Beim Schmelzen der durch Absorption von Acetylen in rauchender Schwefelsäure gebildeten Sulfonsäure mit Kali (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). Beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff (mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech) und Wasser, unter Luftzutritt (HOPPE, *B.* 12, 1552); bei der Oxydation von Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendes Ozon (LEEDS, *B.* 14, 976). — Bei der Fäulniss von Albuminaten mit Pankreas, neben Indol (BAUMANN, *B.* 10, 685; vrgl. ODERMATT, *J. pr.* [2] 18, 249), daher auch in den menschlichen Fäces in kleiner Menge (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 134). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheeröl. Das schwere Theeröl (Siedep.: 150—180°) wird mit Aetznatron, Kalk oder Natronkalk behandelt und dadurch Phenol und Kresol ausgezogen. In die conc. Lösung gehen namhafte Mengen von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.) über. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen die Kohlenwasserstoffe aus. Man giebt nun zu der Lösung $^1/_6$—$^1/_8$ der zum Ausfällen des Phenols nöthigen Salzsäure, wodurch wesentlich harzige Beimengungen entfernt werden. Durch ein weiteres $^1/_6$—$^1/_8$ Säure werden die homologen Phenole gefällt. Der letzte Niederschlag besteht aus reinem Phenol. Man reinigt es durch Destillation. Eine geringe Menge Wasser verhindert schon die Krystallisation des Phenols. Man entfernt das Wasser dadurch, dass man durch das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol trockne Luft leitet. — Aus einem rohen Phenol lassen sich auch dadurch die Homologen entfernen, dass man dasselbe wiederholt mit kleinen Mengen Aetznatron behandelt. Die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol (H. MÜLLER, *Z.* 1865, 270). CALVERT (*Z.* 1865, 530) empfiehlt, 4 Thle. Phenol mit 1 Thle. Wasser zu schütteln, das Gemisch auf + 4° abzukühlen und das sich hierbei abscheidende Hydrat $C_6H_6O + {}^1/_2H_2O$ abzufiltriren und für sich zu destilliren. Erst geht Wasser und dann reines Phenol über.

Große, rhombische (LAURENT) Nadeln. Riecht eigenthümlich. Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 180—180,5° (HAMBERG, *B.* 4, 751); 182,3° bei 760 mm (LADENBURG); 188,3° (cor.) (KOPP, *A.* 95, 312); 102° bei 40 mm (KÖRNER, *A.* 139, 202). Spec. Gew. = 1,0597 bei 32,9° (KOPP); 1,0561 bei 46° und 1,0469 bei 56° (LADENBURG, *B.* 7, 1687); 1,065 bei 18° (LAURENT). Löst sich in 15 Thln. Wasser bei 16—17° und in 2 Vol. Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) bei 40° (HAMBERG). Mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether.

Phenol, durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und wenig Phenanthren (KRAMERS, *A.* 189, 129). — CrO_2Cl_2 wirkt sehr heftig auf Phenol und erzeugt Hydrochinonäther $O(C_6H_4.OH)_2$. — Bei der Destillation von Phenol über PbO entsteht Diphenylenoxyd [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$] und ein Körper $C_{18}H_8O_2$ (s. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$). — Phenol kann durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 280—300° in Anilin umgewandelt werden; dabei entstehen gleichzeitig Diphenylamin und Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1299). — Bei der Destillation von Phenol mit P_2S_5 werden außer Thiophenol, Benzol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid erhalten. Die letzteren 3 Körper offenbar durch Zerlegung von zuerst gebildeten Thiophosphorsäurephenolestern (GRAEBE, *A.* 179, 179). — Cyansäuredampf, in Phenol geleitet, bildet Allophansäure-Phenylester. — Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und zwei isomere Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1322); beim Schmelzen mit Natron werden Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417) oder isomeres Phenolglucin (?) gebildet. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thle. Chloraluminium entstehen Benzol, Phenyläther und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). — Sehr giftig (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 344). Coagulirt Eiweiß und wirkt fäulnisswidrig. (Anwendung des Phenols als Desinfektionsmittel. Das Räuchern des Fleisches oder das Behandeln desselben mit Holzgeist beruht auf der Wirkung des im Rauche oder im Holzessig enthaltenen Phenols).

Reaktionen des Phenols. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bei Gegenwart von Alkohol tritt die Reaktion nicht ein (HESSE, *A.* 182, 161). — Man versetzt die (wässrige) Lösung mit $^1/_4$ Vol. Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk auf 20 Thle. H_2O) und erwärmt gelinde. Sofort oder (bei sehr geringem Gehalt) nach einigen Minuten tritt Blaufärbung ein (LEX, *B.* 3, 458; SALKOWSKI, *Fr.* 11, 316). Eine blaue Färbung entsteht auch, wenn eine mit NH_3 versetzte alkoholische Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt (PHIPSON, *J.* 1873, 722). — Färbt sich mit salpetrige Säure haltiger Schwefelsäure zuletzt blau (LIEBERMANN). — MILLON's Reagenz (eine salpetrige Säure haltende Lösung von Quecksilbernitrat) giebt beim Kochen mit Phenol einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefrother Farbe löst. Hierdurch wird noch $^1/_{2000\,000}$ Phenol angezeigt. Ebenso verhält sich Salicylsäure (ALMÉN, *J.* 1878, 1079). — Bromwasser erzeugt in einer Phenollösung einen gelblich-weißen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol. (Sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag geht beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Phenol über (LANDOLT, *B.* 4, 770).

Quantitative Bestimmung des Phenols. Durch Fällung mit Brom als Tribromphenol (LANDOLT). Man versetzt die wässrige Phenollösung (etwa 0,1 g Phenol haltend) mit 100 ccm einer Normallösung von Brom in Natronlauge (9 g $NaBrO_3$ + 5NaBr im Liter) und giebt 5 ccm conc. HCl hinzu. Man schüttelt das Gemenge im Stöpselglase und bestimmt nach 15 Minuten das überschüssige Brom durch Hinzufügen von 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g KJ im Liter) und Titriren mit (10procentiger Normalnatriumhyposulfitlösung (KOPPESCHAAR, *Fr.* 15, 233; vrgl. DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 390).

Verbindungen des Phenols. **Hydrat** $C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 16° (CALVERT, *Z.* 1865, 531).

$K.C_6H_5O$. Wird rein erhalten durch Auflösen von Kalium in Phenol, wobei gleichzeitig die Luft durch einen Wasserstoffstrom zu entfernen ist (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36). — Nadeln, äufserst hygroskopisch. Oxydirt sich rasch an der Luft. (Vrgl. ROMEI, *Bl.* 11, 121.) — Auch beim Kochen von Phenol mit Potaschelösung entsteht Kaliumphenol (BAUMANN, *B.* 10, 686). — Kalkhydrat löst sich in Phenollösung unter Bildung eines basischen Salzes (?) (RUNGE). — $Ba(C_6H_5O)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden (LAURENT). — $C_6H_5O.Hg(OH)$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $HgCl_2$ (ROMEI). — Rother Niederschlag. — $Al(OC_6H_5)_3$. *Darstellung.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). — $Tl(OC_6H_5)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (KUHLMANN, *J.* 1864, 254). — $C_6H_6O.PbO$ (RUNGE; CALVERT, *Z.* 1865, 531). Entsteht durch Lösen von Bleioxyd in Phenol. — Ein noch basischeres Salz $4C_6H_6O.3PbO$ erhält man beim Fällen von Phenol mit Bleiessig (R., C.). — $2C_6H_6O.3CuO$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $CuSO_4$ (ROMEI).

Methylphenyläther (Anisol) $C_7H_8O = CH_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Anissäure (Methyl-p-Oxybenzoësäure) oder salicylsaurem Methylester (Gaultheriaöl) mit Baryt (CAHOURS, *A.* 41, 69; 48, 65; 52, 327). Aus Phenol, Kali und Jodmethyl (CAHOURS, *A.* 78, 226). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 152°; spec. Gew. = 0,991 bei 15°. Wird von Salzsäure bei 120—130° nicht angegriffen, spaltet sich aber mit conc. HJ bei 130—140° in Phenol und Jodmethyl (GRAEBE, *A.* 139, 149). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 152, 66).

Aethylphenyläther (Phenätol) $C_8H_{10}O = C_2H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Salicylsäureäthylester und Baryt (BALY, *A.* 70, 269; CAHOURS, *A.* 74, 314). Aus Phenol, Kali und Jodäthyl (CAHOURS, *A.* 78, 226). — Siedep.: 172° (C.); 175° (B.)

Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 190—191°. Spec. Gew. = 0,9686 bei 20° (CAHOURS, *Bl.* 21, 78).

Isopropylphenyläther $C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,958 bei 0°, = 0,947 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 249).

Isobutylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_4H_9.OC_6H_5$. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,9388 bei 16° (RIESS, *B.* 3, 780).

Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = C_5H_{11}.OC_6H_5$. Siedep.: 224—225° (CAHOURS, *A.* 78, 227).

Allylphenyläther $C_9H_{10}O = C_3H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Bromallyl und Natriumphenylat (HENRY, *B.* 5, 455). Siedep.: 192—195°. Flüssig.

Aethylenphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromür und Kaliumphenylat bei 140° (BURR, *Z.* 1869, 165). — Krystalle. Schmelzp.: 98,5°; 95° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether.

Tetrabromäthylenphenyläther $C_{14}H_{10}Br_4O_2 = C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?). *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylenphenyläther in Chloroform mit Brom (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter 100°. Fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Verbindung $C_9H_{10}O_2 = \overset{\overbrace{}^{O}}{CH_2.CH}.CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von Epichlorhydrin mit alkoholischem Kaliumphenylat (LIPPMANN, *J.* 1870, 548). — Rhombische Krystalle.

Disulfonsäure $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3H)_2$, siehe Phenoldisulfonsäure.

Verbindung $C_6H_5O.S.CHCl_2$ s. S. 893.

Phenolylglykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Acetochlorhydrose und Kaliumphenylat (MICHAEL, *J.* 1879, 958). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_6H_5.OK + 4C_2H_5.OH = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5) + KCl + 4C_2H_5.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171—172°. Löslich in kaltem Wasser und noch leichter

in heissem. Zerfällt mit Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Phenol. Rechtsdrehend.

Phenyläther $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2O$ (HOFFMEISTER, *A.* 159, 191). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kupfer (LIMPRICHT, LIST, *A.* 90, 209). Beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenol. $C_6H_5N_2.HSO_4 + C_6H_5.OH = (C_6H_5)_2O + N_2 + H_2SO_4$. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid (MERZ, WEITH, *B.* 14, 189). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus, erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln oder vierseitigen Säulen. Riecht nach Geranium. Schmelzp.: 28° (H.); Siedep.: 252—253° (M., W.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig. PCl_5 wirkt chlorirend. Jodwasserstoff ist bei 250° ohne Wirkung. Eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure wirkt nicht ein. Wird beim Glühen mit Zinkstaub nicht verändert. Beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 entsteht eine Disulfonsäure.

Dibromphenyläther $C_{12}H_8Br_2O = (C_6H_4Br)_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenyläther in CS_2 (HOFFMEISTER). — Lange Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 53—55°; (H.); 58,5° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in jedem Verhältniss in Aether.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure.

Diamidophenyläther $C_{12}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2O$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyläther mit Zinn und Salzsäure (HOFFMEISTER). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 185°. Nicht unzersetzt flüchtig. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

Phenylätherdisulfonsäure — siehe Phenolsulfonsäure.

Dioxydimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2O_2 = O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid (HANIMANN, HANHART, *B.* 12, 681). — Krystallisirt. Schmelzp.: 90,4°. Schwache Base.

Verbindungen des Phenols mit unorganischen Säuren.

Borsäurephenylester. 1. Phenylborat $C_6H_5.BO_2$. *Bildung.* Man erhitzt eine halbe Stunde lang 2 Thle. B_2O_3 mit 3 Thln. Phenol zum Sieden und zieht mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers und freien Phenols bleibt Phenylborat zurück, gemengt mit Phenyltriborat. Man erhitzt es mit Alkohol auf 150—180°, wodurch das Triborat in Monoborat übergeht (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 202). — Bildet bei 20° eine terpentinartige Substanz. Zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt aber bei 350° in Triborat und Tetraphenyldiborat.

2. Phenyltriborat $C_6H_5.B_3O_5$. *Bildung.* Man erhitzt mehrere Stunden lang ein Gemenge von B_2O_3 und Phenol zum Sieden (SCHIFF). — Orangefarbene, glasige Masse. Fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird von kaltem Wasser langsam, rasch von heissem zersetzt. Löst sich in erwärmtem Vitriolöl unter Abscheidung von Borsäure und Bildung von Phenolsulfonsäure. Alkohol wirkt bei 150—180° nach der Gleichung ein: $C_6H_5.B_3O_5 + 3C_2H_6O = C_6H_5.BO_2 + (C_2H_5)_3BO_3 + B(OH)_3$.

3. Tetraphenyldiborat $(C_6H_5)_4.B_2O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyltriborat, beim Erhitzen des Monoborates auf 350°. $5C_6H_5.BO_2 = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_6H_5.B_3O_5$. Erhitzt man 12 Stunden lang Triäthylborat mit Phenol auf 160—180°, so werden Tetraphenylborat und Aethylphenyläther gebildet (SCHIFF). $2B(OC_2H_5)_3 + 5C_6H_6O = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_2H_5O.C_6H_5 + 5C_2H_6.OH$. — Gelbgrüne, dichroïtische Flüssigkeit, von der Consistenz des Ricinusöles. Spec. Gew. = 1,124 bei 0°; = 1,106 bei 20°. Wird durch Wasser sogleich zersetzt; ebenso beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4.

Phosphorsäurephenylester. 1. Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}PO_4 = (C_6H_5)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Phenol und PCl_5, neben Chlorbenzol C_6H_5Cl (SCRUGHAM, *A.* 92, 317). Die über 350° siedenden Theile des Reaktionsproduktes werden durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 45° (JACOBSEN, *B.* 8, 1523). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt unverändert aus conc. Schwefelsäure. Giebt beim Kochen mit alkoholischer Barytlösung diphenylphosphorsaures Salz.

2. Diphenylphosphorsäure $C_{12}H_{11}PO_4 = (C_6H_5O)_2PO(OH)$. *Bildung.* Beim Eintragen von P_2O_5 in Phenol entstehen Phenyl- und Diphenylphosphorsäure. Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $Cu(OH)_2$, wodurch das sehr schwer lösliche Kupfersalz der Phenylphosphorsäure erhalten wird (REMBOLD, *Z.* 1866, 651). Diphenylphosphorsäure bekam

R. nur zufällig rein. Wahrscheinlich wird sich dieselbe durch Zersetzen von Triphenylphosphat mit der theoretischen Menge Alkali (oder Baryt) leichter rein erhalten lassen (vrgl. GLUTZ, *A.* 143, 193). — Die freie Säure ist ölig, erstarrt selbst im Kältegemisch nicht. Löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol (JACOBSEN) und Aether (GLUTZ).

$Ba(C_{12}H_{10}PO_4)_2$. Warzig gruppirte Nadeln (R.). — $Ag.C_{12}H_{10}PO_4$. Nadeln (G.).

Diphenylphosphorsaures Anilin $C_6H_5(NH_2).(C_6H_5)_2PO_4H$. *Darstellung.* Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin wird auf $POCl_3$ getropft (WALLACH, HEYMER, *B.* 8, 1235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160°. Reagirt sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verdünnter Natronlauge.

Chlorid $(C_6H_5O)_2PO.Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Chlorid der Phenylphosphorsäure, beim Eintragen von (1 Mol.) Phenol in (1 Mol.) $POCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). Man destillirt und erhält zunächst Phenylphosphorsäurechlorid (Siedep.: 241—243°), später destillirt Diphenylphosphorsäurechlorid. — Dickflüssig. Siedep.: 314—316° bei 272 mm. Wird von Wasser und verdünnten Alkalien in der Kälte sehr langsam zersetzt.

Anilid der Diphenylphosphorsäure $C_{18}H_{16}NPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf PCl_5 tropfen (WALLACH, HEYMER). $3C_6H_5.OH + NH_2(C_6H_5) + PCl_5 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5) + C_6H_5Cl + 4HCl$. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, abwechselnd mit Natron und mit conc. Salzsäure geschüttelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 127—129°. Reagirt neutral. Unlöslich in Säuren und Alkalien, äufserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation unter Abgabe von Phenol und Anilin.

Phenylphosphorsäure $(C_6H_5O)PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Phenol und P_2O_5 (s. Diphenylphosphorsäure). — Die freie Säure krystallisirt in derben Nadeln. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 97—98°. Zerfällt bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure (JACOBSEN. *B.* 8, 1521). — $Ca(C_6H_6PO_4)_2$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_6H_6PO_4)_2$. Säulen. Sehr löslich in Wasser (JACOBSEN). — $Cu(C_6H_6PO_4)_2$ (bei 100°). Lichtblaue Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (REMBOLD).

Chlorid $(C_6H_5O)PO.Cl_2$. *Bildung.* Aus Phenol und $POCl_3$ (s. Diphenylphosphorsäurechlorid) (JACOBSEN). — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 241 bis 243°. Setzt sich mit Wasser lebhaft in Salzsäure und Phenylphosphorsäure um.

Thiophosphorsäurephenylester. 1. Triphenylthiophosphat $PS(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (SCHWARZE, *J. pr.* (2) 10, 233). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360°. Färbt sich am Lichte roth. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Thalliumlösung Schwefelthallium aus, unter Bildung von Phenylphosphat (?).

2. Triphenyltrithiophosphat $PO(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiophenol mit $POCl_3$ (SCHWARZE). — Prismen. Schmelzp.: 72°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser; hierbei scheiden sich unlösliche Verbindungen ab, während geschwefelte Phenylphosphorsäuren gelöst bleiben.

3. Triphenylperthiophosphat $(C_6H_5)_3PS_4$. *Bildung.* Aus Thiophenol $C_6H_5.SH$ und $PSCl_3$ (SCHWARZE). — Seidenglänzende Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Gewöhnliche, conc. Salpetersäure ist ohne Wirkung.

Verbindungen des Phenols mit organischen Säuren.

Essigsaurer Phenylester $C_8H_8O_2 = C_6H_5.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Phenol und Chloracetyl (CAHOURS, *A.* 92, 316); beim Kochen von Phenylphosphat mit Kaliumacetat und Alkohol (SCRUGHAM, *A.* 92, 317; beim Erhitzen von Bleiacetat mit Phenol und CS_2 auf 170° (BROUGHTON, *A. Spl.* 4, 121); beim Kochen von Acetamid mit Phenol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Flüssig. Siedep.: 190° (LAUTH); 190—194° (GUARESCHI), 193° (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 487); 200° (BROUGHTON). Spec. Gew. = 1,074 (B.). Wird von Kalilösung verseift. Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (L.). Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt sehr leicht ein, unter Bildung von thiacetsaurem Kalium und Phenol (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). — Natrium wirkt heftig ein und erzeugt, neben anderen Körpern, Essigäther $C_2H_5.C_2H_3O_2$, die Natriumsalze von Phenol, Essigsäure und Salicylsäure, sowie zwei krystallisirte Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$. Der Körper $C_{15}H_{12}O_3$ schmilzt bei 48°; spec. Gew. = 1,026; leicht löslich in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Der Körper $C_{18}H_{14}O_4$ ist viel wenig in Alkohol löslich; krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 138°; spec. Gew. = 1,076 (HODGKINSON, PERKIN).

Chloressigsaurer Phenylester $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.C_2H_2ClO_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und Phenol (PREVOST, *J. pr.* [2] 4, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 40,2°. Siedep.: 230—235°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoessigsaurer Phenylester $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.C_2H_2(NH_2)O_2$. *Bildung.* Aus chloressigsaurem Phenyl und alkoholischem Ammoniak bei 140° (PREVOST). — Schwach sauer reagirende Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Önanthsaurer Phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5.C_7H_{13}O_2$. *Bildung.* Aus $C_7H_{13}O.Cl$ und Phenol (CAHOURS, *C. r.* 39, 257). — Siedep.: 275—280°.

Caprylsaurer Phenylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5.C_8H_{15}O_2$. Siedep.: 300° (CAHOURS).

Phenylglykolsäure $C_8H_8O_3 = C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Natriumphenylat und Chloressigsäure bei 150° (HEINTZ, *J.* 1859, 361). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. Chloressigsäure und setzt allmählich 4 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Es scheidet sich phenylglykolsaures Natrium aus, das man abpresst und mit verd. HCl zerlegt (GIACOSA, *J. pr.* (2) 19, 396). — Eine größere Ausbeute wird erzielt durch ein gelindes Erhitzen von 12 Thln. monochloressigsaurem Natrium mit 10 Thln. Phenolnatrium, in einer Pfanne, über freiem Feuer (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 269). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich beim Fällen aus den Salzen zunächst milchig aus. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Schmelzp.: 96°, siedet unter geringer Zersetzung bei 285° (FRITZSCHE). Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Giebt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Dinitrophenol. 100 Thle. Wasser lösen etwas mehr als 1 Thl. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Bromphenylglykolsäure $C_8H_7BrO_3$ (GIACOSA). — Nicht giftig; stark antiseptisch (Fr.). — $NH_4.C_8H_7O_3$ (Fr.). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). — $K.\bar{A}$ (bei 110°) (GIACOSA). — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (Fr.) — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Große, dünne Blätter. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (Fr.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche Nadeln. — Das Natriumsalz giebt mit Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_8H_7O_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (F. P. FRITZSCHE, *J. pr.* (2) 20, 275). — Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 1,150 bei 17,5°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.C_8H_7O_3$. Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,104 bei 17,5° (FRITZSCHE).

Amid $C_8H_9NO_2 = C_8H_7O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und conc. wässrigem Ammoniak, in der Kälte (FRITZSCHE). — Nadeln. Schmelzp.: 101,5°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° (FRITZSCHE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Nitril $C_8H_7NO = C_6H_5O.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (FRITZSCHE). — Flüssig. Siedep.: 235—238°. Spec. Gew. = 1,09 bei 17,5°.

Thioamid $C_8H_9NSO = C_6H_5O.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in das mit etwas alkoholischem Ammoniak versetzte Nitril (FRITZSCHE). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in NH_3, Phenylglykolsäure und Schwefelalkali.

Phenylmilchsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verdampfen der wässrigen Lösungen von α-chlorpropionsaurem Natrium und Phenolnatrium (auf 25 g α-$C_3H_5ClO_2$, 24 g trocknes C_6H_5ONa) (SAARBACH, *J. pr.* (2) 21, 152). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In der wässrigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine gelbliche Färbung. Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht Bromphenylmilchsäure (s. Bromphenol). — $Na.C_9H_9O_3$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, schwärzt sich rasch am Licht.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5.C_9H_9O_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 243—244°; spec. Gew. = 1,360 bei 17,5°.

Amid $C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des Aethylesters mit wässrigem Ammoniak. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Oxaminsaurer Phenylester $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Ueber-

gießen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Phenol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Bernsteinsaurer Phenylester $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Phenol (WESELSKY, *B.* 2, 519). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Siedet unzersetzt bei 330°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat in Phenol nnd thiobernsteinsaures Kalium.

Kohlensaurer Phenylester $C_{13}H_{10}O_3 = (C_6H_5)_2.CO_3$. *Bildung.* 3 Thln. Phenol und 2 Thln. $COCl_2$ werden im Rohr auf 140—150° erhitzt (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 404). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in Phenol und K_2CO_3.

Kohlensaurer Aethylphenylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Kaliumphenylat (FATIANOW, *J.* 1864, 477). — Oel. Siedep.: 234°; spec. Gew. = 1,117 bei 0°. Wird beim Kochen mit Barytwasser verseift.

Carbaminsaurer Phenylester $C_7H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit $COCl_2$ auf 140° entstehen kohlensaurer Phenylester und wahrscheinlich chlorameisensaurer Phenylester $C_6H_5.CClO_2$. Destillirt man das Produkt, so geht Letzterer über, während Phenylcarbonat im Rückstande bleibt. Der chlorameisensaure Phenylester wurde nicht rein erhalten. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniakgas, so fällt Salmiak nieder und aus dem Filtrat krystallisirt carbaminsaurer Phenylester (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 405). — Blättchen. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Zerfällt mit Natron in Phenol, CO_2 und NH_3. Giebt mit conc. NH_3, bei 140°, Phenol und Harnstoff.

Carbanilidsaurer Phenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylisocyanat und Phenol; aus Diphenyldicyanat und Phenol (HOFMANN, *B.* 4, 249). — Nadeln. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylisocyanat, Phenylisocyanurat u. s. w. (S. 910).

Allophansaurer Phenylester $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol (TUTTLE, *J.* 1857, 451). $C_6H_6O + 2CNOH = C_8H_8N_2O_3$. — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt schon unter 150° in Phenol und Cyanursäure. Alkoholisches Kali oder Barytwasser erzeugen, in der Kälte, allophansaures Salz.

Phenol und Aldehyde. Bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf ein Gemenge von Methylenacetat und Phenol entsteht ein farbloses Harz (BAEYER, *B.* 5, 1095). — Phenol, Aldehyd $C_2H_4O_2$ und conc. H_2SO_4, — Phenol, Bittermandelöl und conc. H_2SO_4: BAEYER, *B.* 5, 26.

Substitutionsprodukte des Phenols. Im Phenol können durch direkte Einwirkung 5 Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten werden. Das Nitriren des Phenols führt nur bis zum Trinitrophenol. Jod wirkt nicht auf Phenol. Eine Jodirung erfolgt aber, wenn gleichzeitig Quecksilberoxyd zugesetzt wird. Oder man lässt Jod und Jodsäure einwirken: — Bei der ersten Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. auf Phenol entstehen p- und o-Derivate, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit trennen lassen. — Eine zweite, allgemeine Bildungsweise der substituirten Phenole beruht auf der Zerlegung der substituirten Aniline mit salpetriger Säure. Man versetzt dieselben mit (1 Mol.) verd. H_2SO_4 und (1 Mol.) Kaliumnitrit und kocht (s. S. 985). — Endlich werden substituirte Phenole erhalten bei der Zersetzung substituirter Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit BaO:

$$NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + (NH_2)C_6H_4.OH$$

Amidosalicylsäure Amidophenol.

Die halogen-substituirten Phenole haben einen mehr sauren Charakter als das Phenol, und zwar steigen die negativen Eigenschaften, je mehr Wasserstoffatome im Phenol substituirt sind. Das Trinitrophenol verhält sich gegen Basen, Alkohole, PCl_5 u. s. w. durchaus wie eine kräftige, einbasische Säure.

Durch Natriumamalgam wird das Cl, Br oder J in dem substituirten Phenole wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht. — PCl_5 oder PBr_5 ersetzen in den Phenolen den Wasserrest durch Chlor, resp. Brom. — Beim Schmelzen mit Kali wird in den halogen-substituirten Phenolen das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht. Dabei treten aber zuweilen Umlagerungen ein, so dass das beim Schmelzen mit Kali entstandene Oxyphenol nicht immer, in der Constitution, dem substituirten Phenol entspricht. Alle drei Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ geben z. B. beim Schmelzen mit Kali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$.

Chlorphenole $C_6H_4Cl.OH$. 1. o-Chlorphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67); beim Chloriren von Phenol, neben p-Chlorphenol (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 303); aus o-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 39). — Flüssig. Riecht unangenehm, anhaftend. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 7°; Siedep.: 175—176° (i. D.) (KRAMERS, *A.* 173, 331). Giebt beim Schmelzen mit Kali Brenzkatechin. Beim Nitriren entstehen zunächst zwei Chlornitrophenole. — PCl_5 erzeugt o-Dichlorbenzol.

Methyläther (o-Chloranisol) $CH_3O.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus Guajakol OH. $C_6H_4.OCH_3$ und PCl_5; aus o-Chlorphenol, Kali, Holzgeist und Jodmethyl (FISCHLI, *B.* 11, 1463).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Siedep.: 208—208,5°. Flüssig (BEILSTEIN, KURBATOW).

2. m-Chlorphenol. *Bildung.* Aus m-Chloranilin und salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW. *A.* 176, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 28,5° (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). Siedep.: 214° (i. D.) (B., K.).

3. p-Chlorphenol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $SO_2.Cl_2$ auf Phenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705); beim Chloriren von Phenol (DUBOIS, *Z.* 1867, 205); aus p-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67); aus p-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 176, 30; vrgl. *B.* 5, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 217° (B., K.). Spec. Gew. = 1,306 bei 20,5° (im flüssigen, also nicht völlig reinen Zustande) (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 125). Besitzt einen schwachen, unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, . . . Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Giebt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon (P., B.); giebt Resorcin, aber kein Hydrochinon (FAUST, *B.* 6, 1022); giebt Resorcin und Hydrochinon (PETERSEN, *B.* 6, 1399).

Methyläther $CH_3O.C_6H_4Cl$. *Darstellung.* Aus Chlorphenol, CH_3J und KHO (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30). Aus Anisol $CH_3.OC_6H_5$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 710). — Siedep.: 198—202°. Erstarrt nicht bei — 18°. Wird beim Behandeln mit Natrium und CO_2 nicht angegriffen.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 21°; Siedep.: 210—212° (BEILSTEIN, KURBATOW).

Chlorphenylphosphorsäure $C_6H_6ClPO_4 = C_6H_4Cl.O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ entsteht, neben $POCl_3$, und p-$C_6H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von (2 Thln.) PCl_5 auf (1 Thl.) Phenol (KEKULÉ, *B.* 6, 944). — Es ist flüssig, siedet bei 265°, zieht begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser in HCl und Chlorphenylphosphorsäure. — Die freie Säure krystallisirt, schmilzt bei 80—81° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 877). Zersetzt sich mit Wasser leicht in p-Chlorphenol und Phosphorsäure. PCl_5 wirkt lebhaft ein und erzeugt das Chlorid $C_6H_4Cl.POCl_2$, sowie p-Dichlorbenzol. — $Ba.C_6H_4Cl.PO_4$. Krystallisirt (*B.* 5, 877).

Dichlorphenole $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.OH$. 1. Unsymmetrisches m-Dichlorphenol (gewöhnliches) (OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 23, 60). — *Darstellung* und *Verhalten*: F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 180. — Lange, sechsseitige Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209—210°. Riecht unangenehm, anhaftend. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlensaure Alkalien und Erden, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen durch CO_2 gröfstentheils wieder ausgeschieden. Die Lösung in schwachem Weingeist reagirt sauer. Giebt mit PCl_5 a-Trichlorbenzol (Schmelzp.: 16°). — $NH_4.C_6H_3Cl_2O$. Tafeln. Verliert an der Luft alles Ammoniak. — K.Ä. Rhombische Täfelchen. Giebt an Wasser freie Säure ab. — $C_6H_3Cl_2O.Pb(OH)$. Weifser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_3Cl_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. Sehr unbeständig.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 236—237°. Schwerer als Wasser. Wird von wässriger Kalilauge nicht verändert.

Acetat $C_8H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus Dichlorphenol und Chloracetyl. — Flüssig. Siedep.: 244—245°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Kalilauge beim Erhitzen zerlegt.

2. Benachbartes m-Dichlorphenol(?) (Cl : OH : Cl = 6 : 1 : 2) (?). *Bildung.* Zweifach gechlortes p-Nitrophenol wird reducirt und das erhaltene Dichlor-p-Amidophenol mit salpetriger Säure behandelt (SEIFART, *A. Spl.* 7, 203). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 218—220°. Mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

3. Dichlorphenol aus p-Amidophenol (OH : Cl : Cl = 1 : 3 : 5) (?). *Bildung.* p-Amidophenol giebt mit Chlorkalklösung den Körper C_6H_4ClNO, der sich mit Salzsäure zu Dichloramidophenol verbindet. Letzteres behandelt man mit Aethylnitrit in der

Siedehitze (HIRSCH, *B.* 11, 1981). — Lange, dünne Nadeln (aus schwächem Weingeist). Schmelzp.: 54—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

4. Ein Dichlorphenol von unbekannter Constitution entsteht beim Glühen von Dichlorsalicylsäure mit Kalk oder Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 342). Es ist wahrscheinlich (a-)m-Dichlorphenol.

Trichlorphenole $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.OH$. 1. Trichlorphenol aus Phenol (OH: Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 43, 209), in mit Wasser angerührten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* 19, 332; 22, 276; 25, 472), in Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 8), in Saligeninlösung und Destillation des Produktes mit conc. Schwefelsäure (PIRIA, *A.* 56, 47). Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von phenolsulfonsaurem Kalium (VOGEL, *Z.* 1865, 529) oder auf Phenylbenzyläther $C_6H_5.O(CH_2.C_6H_5)$, neben Benzylchlorid (SINTENIS, *A.* 161, 338). — *Darstellung und Salze:* FAUST, *A.* 149, 149. — Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 243,5—244,5°. Reagirt sauer. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Eintragen in kalte, rothe Salpetersäure entsteht Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$. Geht beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$ in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ über. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht Dichlorchinon (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1429). Mit Kaliumsulfit entstehen bei 170° Dichlorphenolsulfonsäure und Chlorphenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — $NH_4.C_6H_2Cl_3O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (LAURENT). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Prismen; — $4Pb.\bar{A}_2 + PbO$. *Bildung.* Beim Mischen einer alkalischen Lösung von Trichlorphenol und Bleizucker scheidet sich bald ein Krystallpulver aus. — $Ag.\bar{A}$. Zeisiggelber Niederschlag (L.).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2Cl_3$. Prismen. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 246°.

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 261—262° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185).

2. Trichlorphenol aus Trichlor-p-Amidophenol. Entsteht auch aus Nitrosophenol durch Behandeln mit Salzsäure u. s. w. — Schmelzp.: 54,1—54,5°; Siedep.: 248,5—249,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Das Baryumsalz krystallisirt gut (HIRSCH, *B.* 13, 1908).

Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Isatin (ERDMANN, *A.* 37, 343; 48, 309; LAURENT, *A.* 48, 313); aus Phenol und überschüssigem Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 525). — *Darstellung.* Man chlorirt ein Gemenge von 3 Thln. Phenol und 1 Thle. $SbCl_3$ bei 100—110° bis zur Erschöpfung, zieht das Antimon mit Salzsäure aus und dann das Perchlorphenol durch kochende Sodalösung. Man reinigt durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus Ligroïn (MERZ, WEITH, *B.* 5, 458). — Gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 186—187°. Sublimirt in langen Nadeln. Siedet nicht unzersetzt. Riecht nur in der Hitze sehr stechend; der Staub bewirkt heftiges Niefsen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig leicht in Benzol, wenig in kaltem Ligroïn. Wird von Natriumamalgam sehr langsam reducirt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure. Wird von rauchender Salpetersäure, schon in der Kälte, in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ übergeführt; beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure entsteht daneben Chlorpikrin. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol. Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod bis auf 350° entsteht ebenfalls Perchlorbenzol. (Auch Anisol $CH_3.C_6H_5O$ und Aethylphenyläther geben mit überschüssigem Chlorjod schliefslich Perchlorbenzol und daneben CCl_4, C_2Cl_6) (RUOFF).

Das Ammoniaksalz krystallisirt aus heifsem Ammoniak in sehr langen, dünnen Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt beim Glühen in $KCl + C_6Cl_4O$. — $Ag.\bar{A}$. Gelber Niederschlag (ERDMANN).

Chlorid $C_6Cl_7.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von Acet-m-Chloranilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ in Essigsäure (von 90%) (BEILSTEIN, *B.* 11, 2182). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Essigsäure (von 50%) aus, nimmt das Ungelöste in CS_2 auf, verdunstet den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Grofse, dicke Säulen. Schmelzp.: 78,5—80°. Aeufserst leicht löslich in CS_2, Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Essigsäure (von 50%). Geht beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 230° in Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$ über.

Bromphenole $C_6H_5BrO = C_6H_4Br.OH$. 1. o-Bromphenol. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Bromiren von Phenol (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171). Ist bis jetzt nur aus Bromanilin mit salpetriger Säure rein erhalten worden (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 362). — Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Oel. Siedep.: 194—195°. Erstarrt nicht in der Kälte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und etwas Brenzkatechin.

2. m-Bromphenol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin und salpetriger Säure (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 905). — Blättrig-krystallinisch. Schmelzp.: 32—33°; Siedep.: 236—236,5°. Riecht weniger unangenehm als die o-Verbindung (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzkatechin.

3. p-Bromphenol. *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 200), namentlich in eisessigsaurer Lösung (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171); bei der Destillation von β-Bromsalicylsäure mit Kalk (CAHOURS, *A.* 52, 338; HÜBNER, BRENKEN); aus p-Bromanilin und salpetriger Säure (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176). — Große alaunähnliche Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 235—236° (H., B.); 238° (F., M.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

Methyläther $CH_3O.C_6H_4Br$. Flüssig. Siedep.: 223° (cor.) (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,494 bei 9° (HENRY, *B.* 2, 711).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4Br$. Siedep.: 233° (LIPPMANN, *J.* 1870, 548).

Isopropyläther $C_3H_7O.C_6H_4Br$. Siedep.: 236°. Spec. Gew. = 1,981 bei 0°; = 1,957 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 250).

Phenyläther $(C_6H_4Br)_2O$ (?) — siehe S. 1004.

Säurederivate der Bromphenole. Die im Folgenden beschriebenen Ester leiten sich muthmaßlich vom p-Bromphenol ab.

Bromphenylphosphat $(C_6H_4Br)_3.PO_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenoxylphosphat mit Brom auf 180° (GLUTZ, *A.* 143, 193). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol).

Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4BrO.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Phenoxylessigsäureäthylester (70 g) wird in (140 g) CS_2 gelöst und bei 0° mit (65 g) Brom versetzt. Der CS_2 wird abdestillirt, der Rückstand (Bromphenoxylessigsäureäthylester) mit starker Natronlauge gekocht und dann mit HCl gefällt (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 295). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_2H_5.C_8H_6BrO_3$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°.

α-Bromphenoxylpropionsäure $C_9H_9BrO_3 = CH_3.CH(O.C_6H_4Br).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heiße wässrige Lösung von α-Phenoxylpropionsäure bis zur Gelbfärbung (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 157). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. — $Na.C_9H_8BrO_3$. Zerfließliche Nadeln.

Dibromphenole $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2.OH$. 1. Unsymmetrisches m-Dibromphenol (OH : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 205). — Schwach aber widerlich und anhaftend riechende Krystalle. Schmelzp.: 40°. Siedep.: 154° bei 11 mm. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Wird von Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt. Giebt mit PBr_5 a-Tribrombenzol.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus Dibromphenol, CH_3J und Kali (KÖRNER); beim Bromiren von Anisol $CH_3.C_6H_5O$ (CAHOURS, *A.* 52, 331). — Schuppen. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 272°.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von phenetolsulfonsaurem Kalium $(C_2H_5O).C_6H_4.SO_3K$ (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). Monokline Tafeln.

Aethylenäther $C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?) siehe S. 1004.

2. Dibromphenol aus Dibromsalicylsäure, durch Glühen mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 339). — Oelig. (Wahrscheinlich identisch mit (a-)m-Dibromphenol).

3. (v-)m-Dibromphenol (Br : OH : Br = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrabromphenolphtaleïn mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_2O + C_{14}H_6Br_2O_3$ (Dibromoxyanthrachinon) (BAEYER, *A.* 202, 138). — Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, die bei 55—56° schmelzen.

Tribromphenol $C_6H_3Br_3O = C_6H_2Br_3.OH$ (OH : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 212; KÖRNER, *A.* 137, 208) oder von Indigo (ERDMANN). Bei der Destillation von Tribromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 338). Beim Bromiren von Phenylbenzyläther $C_7H_7.OC_6H_5$, neben Benzylbromid (SINTENIS, *A.* 161, 340). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 95° (KÖRNER; SINTENIS); 92° (POST, *A.* 205, 66). Sublimirt leicht. Sehr löslich in Weingeist. Bei der

Einwirkung von Salpetersäure entstehen Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und zuletzt Pikrinsäure. Rothe, rauchende Salpetersäure liefert o-Bromdinitrophenol und zuweilen Dibromchinon (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1429). Giebt mit PBr_5 a-Tetrabrombenzol.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Bei Einwirkung von (6 Atomen) Brom und Wasser auf Anissäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 87°. Geht durch überschüssiges Brom (und Wasser) in Bromanil $C_6Br_4O_2$ über.

Tetrabromphenol $C_6H_2Br_4O = C_6HBr_4.OH$ (OH : Br_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Tribromphenol und Brom bei 170—180° (KÖRNER, *A.* 137, 209). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tribromphenolbrom (s. d.) mit Vitriolöl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar.

Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O = C_6H_2Br_3.OBr$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von (je 10 g) Phenol in (6—10 l) Wasser allmählich mit starkem Bromwasser. Den Niederschlag trocknet man auf porösen Platten und krystallisirt ihn aus CS_2 oder $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 199, 128). Entsteht auch beim Versetzen verdünnter, wässriger Lösungen von Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure mit Bromwasser (B.). — Citronengelbe Blättchen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118°. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Alkalien. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. Löst man aber den Körper in Benzol, so wird ihm durch NH_3 oder Kalilauge sofort Brom entzogen, und es entsteht Tribromphenol (B., *M.* 1, 360). Verliert bei 130° ein Atom Brom und hinterlässt den Körper $C_{12}H_4Br_6O_2$ (?). Geht beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 118° völlig in das isomere Tetrabromphenol über. Beim Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Tribromphenol. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt Tribromphenol und Tribromanilin. Mit ($^1/_3$ Mol.) Phenol entsteht nur Tribromphenol. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure.

Hexabromphenochinon (?) $C_{12}H_4Br_6O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Triphenolbrom auf 130°. $2C_6H_2Br_4O = C_{12}H_4Br_6O_2 + 2Br$ (BENEDIKT). — Weiße Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren; leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Salpetersäure keine Pikrinsäure.

Perbromphenol $C_6Br_5.OH$. *Bildung.* Aus Tri- oder Tetrabromphenol und Brom bei 210—220° (KÖRNER). — *Darstellung.* Aus Tetrabromphenolbrom (s. d.) und H_2SO_4. Lässt sich sublimiren. Liefert, mit starker Salpetersäure erhitzt, Bromanil und Brompikrin. Die Salze sind schwer löslich. Beim Erhitzen mit Brom auf 300° entsteht Perbrombenzol C_6Br_6 (GESSNER).

Tetrabromphenolbrom $C_6HBr_5O = C_6HBr_4.OBr$. *Darstellung.* Man löst Tetrabromphenol in verdünnter Kalilauge, übersättigt die Lösung mit HCl und giebt sofort überschüssiges Bromwsser hinzu (BENEDIKT, *M.* 1, 361). — Gelbe, lange, monokline, keilförmige Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121°. Wird beim Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol zurückverwandelt. Geht beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 150° in Pentabromphenol über.

Hexabromphenol $C_6Br_6O = C_6Br_5.OBr$. *Darstellung.* Aus Pentabromphenol und Brom (wie bei Tetrabromphenolbrom) (BENEDIKT, *M.* 1, 363). — Prismatische, gelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Pentabromphenol. Beim Erhitzen mit Anilin werden Pentabromphenol und Tribromanilin gebildet. Kalilauge wirkt nur bei Siedehitze ein. Wird von Zinn und Salzsäure langsam angegriffen.

Jodphenole $C_6H_5JO = C_6H_4J.OH$. 1. o-Jodphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen J (NÖLTING, WRZESINSKI, *B.* 8, 820). — Krystalle. Schmelzp.: 43°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (KÖRNER, *Z.* 1866, 662; *Z.* 1868, 323).

Beim direkten Jodiren von Phenol entstehen augenscheinlich o- und p-Jodphenol. Arbeitet man mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung, so entsteht wesentlich Dijodphenol, neben Monojodphenol, welch Letzteres beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefert (WESELSKY, HLASIWETZ, *B.* 2, 523). LOBANOW (*B.* 6, 1251) operirte mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung, und erhielt durch Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ein flüssiges, bei — 23° nicht erstarrendes Jodphenol. Dann folgte ein bei 64—66° schmelzendes Jodphenol, das in flachen Nadeln krystallisirte. Ein drittes Jodphenol war gleichfalls entstanden und unterschied sich durch seine große Löslichkeit in Wasser von den beiden anderen. Es schmolz bei 89°, löste sich gut in Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2 und krystallisirte aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln. Das beim Erhitzen von Jodsalicylsäure gebildete Jodphenol giebt beim Behandeln mit Aetzkali Brenzkatechin (LAUTEMANN, *A.* 120, 315).

2. p-Jodphenol. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und salpetriger Säure (GRIESS, *Z.* 1865, 427); beim Behandeln von Phenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER,

A. 137, 213); aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 413). — Lange, schmale Blättchen; leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). Giebt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon (KÖRNER, *Z.* 1868, 322) und bei höherer Temperatur Resorcin (NÖLTING, WRZESINSKI).

Dijodphenol $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Phenollösung (HLASIWETZ, WESELSKY, *B.* 2, 524). Krystalle. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Sublimirbar. Beim Schmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzkatechin, aber kein Phloroglucin und kein Pyrogallol.

Trijodphenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Kali (LAUTEMANN, *A.* 120, 307) oder von Jod und Jodsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 231) auf Salicylsäure. Aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 524). — *Darstellung.* Man löst Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge, fügt das Phenol hinzu und säuert dann mit HCl an (KÖRNER, *A.* 137, 213). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 156°. Zersetzt sich beim Sublimiren. Riecht unangenehm, anhaftend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von überschüssigem Chlorjod in Perchlorphenol und von conc. HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt. Erzeugt mit HCl und $KClO_3$ Chloranil. Beim Kochen mit conc. Sodalösung entsteht ein unlösliches, rothes Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ (LAUTEMANN). — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich; das Silbersalz ein gelatinöser, unbeständiger Niederschlag.

Cyanphenole $C_6H_4(CN).OH$ — siehe Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Nitroso-Dimethylanilin mit verdünnter Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* 7, 809). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH(CH_3)_2$. Man versetzt eine wässrige Phenollösung mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure (BAEYER, CARO, *B.* 7, 967). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird in 30 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge einer Lösung von N_2O_3 in H_2SO_4 („Nitrosylsulfatlösung") versetzt. Nach 20 Minuten filtrirt man den Niederschlag von Nitrosophenol ab. [Die Nitrosylsulfatlösung bereitet man dadurch, dass man 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) mit arseniger Säure erwärmt die entweichenden Gase erst durch eine leere Waschflasche streichen lässt und dann in 250 g conc. Schwefelsäure leitet. Die Gewichtszunahme des H_2SO_4 giebt den Gehalt an N_2O_3 an. Man versetzt die Lösung mit noch so viel conc. H_2SO_4, dass 100 Thle. derselben 15 Thle. N_2O_3 enthalten (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 360)]. — Darstellung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylamin: *B.* 7, 964. — Das ausgefällte Nitrosophenol ist braun. Um es zu reinigen, schüttelt man es mit nicht überschüssigem verd. NH_3, sättigt die Lösung mit CO_2 und schüttelt sie dann mit Thierkohle, bis die Lösung durch Säuren weiſs gefällt wird. Man filtrirt, gieſst das Filtrat in eiskalte verdünnte H_2SO_4, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in Aether (TER MEER, *B.* 8, 623).

Schwach bräunlichgrüne Blätter (rhombische Krystalle). Ziemlich löslich in Wasser, in heiſsem leichter als in kaltem, mit hellgrüner Farbe. Scheidet sich daraus, bei raschem Erkalten, in kleinen, fast farblosen Nadeln, bei langsamem in bräunlichgrünen Blättern ab. Färbt sich beim Kochen mit Wasser braun. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton mit grüner Farbe, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien und Erden mit rothbrauner Farbe; wird daraus durch Säuren unverändert als fast weiſser, amorpher Niederschlag gefällt. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—130° unter schwacher Verpuffung. Wird von conc. HNO_3 oder durch ein Gemisch von Kali und rothen Blutlaugensalz zu p-Nitrophenol oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Amidophenol. Ziemlich beständig gegen Alkalien; wird von Säuren sehr leicht zersetzt. Beim Erwärmen mit conc. HCl tritt heftige Zersetzung ein. Löst man Nitrosophenol in überschüssigem Phenol und giebt wenig conc. H_2SO_4 hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, die auf Zusatz von Kali blau wird (LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol entsteht salpetersaures Diazophenol $C_6H_4(OH)N_2.NO_3$. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol geleitet, erzeugt Dichloramidophenol, neben Chlorphenol (JÄGER, *B.* 8, 895) und Trichloramidophenol (HIRSCH, *B.* 13, 1908). $C_6H_4(NO)(OH) + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2)OH + H_2O$. Uebergieſst man Nitrosophenol mit einer Lösung von Salzsäuregas in Alkoholen, so entstehen Aether des Dichloramidophenols (z. B. $C_6H_2Cl_2(NH_2).OC_2H_5$) (JÄGER). Beim Erwärmen von Nitrosophenol mit Anilinacetat entstehen Oxyazobenzol $C_6H_4(OH)N_2.C_6H_5$ und Azophenin $C_{36}H_{29}N_5O$. Ebenso wirkt Toluidin (KIMICH). Erhitzt man Nitrosophenol mit Kali auf 180°, so wird Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2$ gebildet (JÄGER).

Salze: TER MEER, *B.* 8, 623. — $Na.C_6H_4(NO)O + 2H_2O$. Rothe, kurze Nadeln (aus

Aether oder Aceton). In Wasser äußerst leicht löslich. — Das **Kaliumsalz** krystallisirt au Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln oder (wasserhaltigen?) rothen Krystallen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Große rothe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Brauner, amorpher Niederschlag oder kleine, violettschwarze Krystalle.

Nitrophenole $C_6H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).OH$. 1. **o-Nitrophenol** (flüchtiges) *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrophenol, beim Behandeln von Phenol mit verdünnter Salpetersäure (HOFMANN, *A.* 103, 347; FRITZSCHE, *A.* 110, 150). Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231); ebenso aus o-Bromnitrobenzol (ZINCKE, WALKER, *B.* 5, 116) oder beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit verdünnter Natronlauge (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828). — *Darstellung.* Man trägt in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 4 Thln. Wasser allmählich 1 Thl. Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das schwere schwarze Oel von der wässrigen Flüssigkeit. Das Oel wird mit Wasser gewaschen und dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Im Destillat befindet sich das o-Nitrophenol, während p-Nitrophenol im Rückstande bleibt und demselben durch kochendes Wasser entzogen wird (SCHMITT, COOK in KEKULÉ's Lehrb. d. organ. Chemie, 3, 40). — Man erwärmt 4—5 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenol, 25 g Salpeteräther, 80 g Wasser und 160 g Vitriolöl auf 150°. Die oberste Schicht wird abgehoben und rektificirt. Ausbeute: 22% o-Nitrophenol und nur 0,5% p-Nitrophenol (NATANSON, *B.* 13, 416; vrgl. dagegen: FITTIG, *B.* 13, 711). — Man leitet salpetriger Säure (aus Stärke und HNO_3) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 g Phenol in 1 l Aether. Es fällt salpetersaures Diazophenol aus, während o- und p-Nitrophenol gelöst bleiben (WESELSKY, *B.* 8. 98). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Aromatisch riechend. Schmelzp.: 45°. Siedep.: 214°. Spec. Gew. = 1,447 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur sehr wenig o-Chlornitrobenzol. Uebermangansäure oxydirt zu Dinitrodiphenol $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2$.

$Na.C_6H_4(NO_2)O$. Scharlachrothe Blätter (aus 90procentigem Alkohol) (FRITZSCHE). Aeußerst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natron. — $K.\bar{A} + H_2O$ (POST, MERTENS, B. 8, 1552). Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,682. 1 Thl. Salz löst sich 6,34 Thle. Wasser von 0° und in 4,76 Thln. Wasser von 15°. FRITZSCHE fand in dem aus 90procentigem Alkohol krystallisirten Salz nur $^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ und $+ 4H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2$. Scharlachrothe Tafeln. Spec. Gew. = 2,3301. 1 Thl. Salz löst sich in 108,45 Thln. Wasser von 6° und in 70,403 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb(C_6H_4NO_2.O)_2.Pb(OH)_2$. Spec. Gew. = 2,712, 1 Thl. löst sich in 4060,803 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A}$. Tief-orangerother Niederschlag. Spec. Gew. = 2,661. 1 Thl. löst sich in 725,55 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren p-Aether beim Nitriren von Anisol. Aus Nitrophenolsilber und Jodmethyl (BRUNCK, *Z.* 1867, 204). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 139 g o-Nitrophenol, 57 g KOH und 142 g Methyljodid (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 237). — Gelbliches Oel. Erstarrt bei 0° und schmilzt bei 9°. Siedep.: 265° (BR.); 276,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER). Spec. Gew. = 1,249 bei 2° (BR.); 1,268 bei 20° (POST, MERTENS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° o-Nitranilin (SALKOWSKI, *A.* 174, 278).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Bromäthyl und Alkohol bei 140—160° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 207). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 258° (G.); 267—268° bei 757 mm (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 343).

Bromäthylnitrophenylen $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Aethylätherbromid und $o\text{-}C_6H_4(NO_2)ONa$ (WEDDIGE). — Schmelzp.: 38—40°. Leicht löslich in Alkohol.

Isobutyläther $C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 275—280°; spec. Gew. = 1,1361 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenolnatrium und $C_2H_4.Br_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol.

Tri-o-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = (C_6H_4NO_2)_3PO_4$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). — Dünne Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser, Soda, Aether und kaltem Alkohol.

o-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenolnatrium und chloressigsaurem Natrium. Die (mit HCl) gefällte Säure wird mit Wasser gekocht (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 283). — Mikroskopische, blassgelbe, reguläre Oktaëder. Schmelzp.: 156,5°. Schwer löslich in Wasser. Nicht

flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht verändert. — $NaC_6H_4NO_3 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwach gelbe, sehr feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Smaragdgrüne, breite, sehr dünne Prismen.

2. m-Nitrophenol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2100; vrgl. *B.* 7, 179). — *Darstellung.* Man übergiefst je 10 g m-Nitranilin mit $1\frac{1}{2}$ Liter verd. H_2SO_4 (1 : 10) und fügt, unter guter Kühlung, so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Dann wird gekocht und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Dicke, schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Siedep.: 194° bei 70 mm. Destillirt nicht unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in verdünnten Säuren. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. — $K.C_6H_4(NO_2)O + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,691 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 8,29 Thln. Wasser von 6° und in 6,15 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Spec. Gew. = 2,343 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 57,57 Thln. Wasser von 6° und in 46,62 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $(C_6H_4NO_2.O)Pb(OH)$. Orangerother, flockiger Niederschlag. Spec. Gew. = 2,694 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 7406,17 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag.

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38°; Siedep.: 258° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200° kleine Mengen von m-Nitrophenol, aber kein Nitranilin (SALKOWSKI, *B.* 12, 156).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 34°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 264°; bei 169° unter einem Druck von 70 mm.

3. p-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol, neben o-Nitrophenol. Bildet sich vorzugsweise bei niederer Temperatur; je mehr das Gemisch von Phenol und verd. Salpetersäure sich erhitzt, desto mehr entsteht o-Nitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.*, 10, 353). p-Nitrophenol entsteht ferner beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.*, 1870, 231), ebenso aus p-$C_6H_4Br(NO_2)$ (RICHTER); beim Kochen von p-Nitranilin mit conc. Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 77). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrophenol. Zur Reinigung löst man das rohe p-Nitrophenol in heifsem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn sie lauwarm ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt Sodalösung hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt saures Natriumnitrophenylat (SALKOWSKI, *A.* 174, 280). — Farblose Nadeln oder monokline Säulen. (Dimorph LEHMANN, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 114° (WAGNER, *B.* 7, 77). Siedet fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,468 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ treibt es rascher CO_2 aus als o-Nitrophenol, und dieses wieder rascher als m-Nitrophenol.

Salze: FRITZSCHE, *A.* 110, 155; POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552. — $Na.C_6H_4(NO_2)O + 4H_2O$. Gelbe Tafeln; geht beim Liegen an der Luft in $Na.\bar{A} + 2H_2O$ über. Das Salz ist unlöslich in Natronlauge (Abscheidung von p-Nitrophenol aus Lösungen). Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so erhält man orangegelbe Prismen des Salzes $Na.C_6H_4(NO_2)O.C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). SALKOWSKI beobachtete die Bildung des sauren Salzes auch beim Neutralisiren des p-Nitrophenols mit Soda. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelb. Spec. Gew. = 1,652 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 21,55 Thln. Wasser von 6°; in 13,33 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $K.C_6H_4(NO_2)O.C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FR.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ und $+ 8H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Braungelbe Tafeln oder monokline Prismen. Spec. Gew. = 2,322 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 97,03 Thln. Wasser von 6°; in 75,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $Ba(C_6H_4.NO_2.O)_2.2C_6H_5(NO_2)O + 4H_2O$ (FR.). — $(C_6H_4.NO_2.O)Pb.(OH) + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,682 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 5719,06 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $2Pb(C_6H_4NO_2.O)_2 + C_6H_5(NO_2)O$ (FR.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (FR.); hält $2H_2O$ (P., M.). 1 Thl. löst sich in 303,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.); — $Ag.\bar{A} + C_6H_5(NO_2)O + H_2O$ (FR.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Grofse rhombische Säulen. Schmelzp.: 51° (POST, MEHRTENS). Siedep.: 258—260° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Spec. Gew. = 1,233 bei 20° (P., M.). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° p-Nitranilin.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Prismen. Schmelzp.: 57—58° (FRITZSCHE, *A.* 110, 166); Siedep.: 283° bei 758 mm (ANDREAE, *J. pr*, [2] 21, 331).

Isobutyläther $C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Dunkelbraunes Oel. Siedet unter starker Zersetzung bei 285—290°. Spec. Gew. = 1,1046 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und p-Nitrophenolnatrium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 142—143°. Bei der obigen Reaktion wird auch **Bromäthyl-p-Nitrophenoläther** $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ gebildet. — Dieses bildet grofse Tafeln, schmilzt bei 62—63° und geht

durch p-Nitrophenolnatrium in den Aethylenäther $C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$ über. Sehr leicht löslich in Alkohol (Unterschied vom Aethylenäther).

Phenyläther $(C_6H_4.NO_2)_2O$ (?) — siehe S. 1005.

Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $(C_6H_4.NO_2)_3PO_4$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und PCl_5, neben wenig p-Chlornitrobenzol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Sodalösung, kaltem Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

p-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolnatrium und Natriumchloracetat (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 290). — Blassgelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°. In heißem Alkohol viel schwerer löslich als p-Nitrophenol. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Citronengelbe Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Kleine, blaue Nadeln.

4. Ueber ein viertes und fünftes Nitrophenol: FITTICA, *J. pr.* [2] 24, 6.

Dinitrophenole $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.OH$. 1. Unsymmetrisches o-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung* und *Darstellung* s. (s-)m-Dinitrophenol (BANTLIN). — Farblose, lange, seideglänzende Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Schmelzp.: 134°. Schmilzt unter Wasser bei 50—60° und bleibt dann lange flüssig. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe, sehr leicht lösliche Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70°. Mit Wasserdampf weniger leicht flüchtig als der Methyläther des (s-)m-Dinitrophenols. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 129°) ($OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$), der durch Aethylnitrit in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2)O.CH_3$ übergeht.

2. Benachbartes o-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung* u. *Darstellung* siehe (s-)m-Dinitrophenol. — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. In Alkohol schwerer löslich als das Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols. — Das Baryumsalz ist in Alkohol und Wasser schwerer löslich als Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols und krystallisirt in braunen, wasserfreien Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose, dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° den Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 76°) ($OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3$), der durch Aethylnitrit in m-Nitrophenylmethyläther übergeht.

3. Symmetrisches m-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m- und (v-)m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von m-Nitrophenol mit gleich viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (BANTLIN, *B.* 8, 21). Nach dem Erkalten wird das Produkt abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und an Baryt gebunden. Erst krystallisiren (s-)m- und (v-)o-Salz in rothen Krusten; das (a-)o-Salz ist äußerst leicht löslich. Erstere beiden Salze werden durch Auskochen mit Alkohol getrennt, worin das (s-)m-Salz viel leichter löslich ist. Oder man stellt die freien Säuren dar und destillirt mit Wasser, wobei (s-)m-Dinitrophenol überdestillirt (BANTLIN, *B.* 11, 2102). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. In Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und in Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die beiden o-Dinitrophenole und (s-)m-Dinitrophenol gehen beim Kochen mit conc. HNO_3 in Styphninsäure (Trinitroresorcin) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ über. — $K.C_6H_3(NO_2)_2O + 2H_2O$. Dicke, hellrothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $+ 2H_2O$.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°. Siedet unzersetzt über 360°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° in (v-)m-Dinitranilin über, das mit Aethylnitrit m-Dinitrobenzol liefert.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trinitroazoxyphenetol, beim Eintragen vou p-Azophenetol $[C_6H_4(OC_2H_5)N]_2$ in rauchende Salpetersäure (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 335). — Blättchen (aus verd. Alkohol); lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4. Unsymmetrisches m-Dinitrophenol (α, gewöhnliches) ($OH : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 213), und zwar sowohl aus p- als aus o-Nitrophenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322). Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ durch Reduktion derselben zu Dinitroamidophenol und Behandeln des Letzteren mit Aethylnitrit (GRIESS, *A.* 113, 210). Beim Kochen von a-Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anissäure ensteht Dinitrophenylmethyläther. Bei anhaltendem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Salpetersäure entsteht etwas Dinitrophenol

(SACHSSE, *A.* 188, 145). Bei längerem Kochen von (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°) mit Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Entsteht, in kleiner Menge, neben (v-)m-Dinitrophenol, beim Behandeln von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (HEPP, *B.* 13, 2347). — *Darstellung.* 50 g Phenol werden mit 500 g Wasser vermischt und dazu 275 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) gegeben. Man befördert durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion und filtrirt, nach dem Erkalten, das Dinitrophenol ab. Es wird aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, *A.* 147, 67). Man kann auch das rohe Dinitrophenol an Kali binden und das Kaliumsalz durch verd. Salzsäure zerlegen. — Sehr glatt erfolgt die Ueberführung des p-Nitrophenols in Dinitrophenol durch Erwärmen desselben mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (KÖRNER, *Kekulé's Lehrb. d. org. Chem.* 3, 42).

Gelblich weifse, rechtwinkelige, gestreifte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 21 Thln. siedendem Wasser; in 197 Thln. Wasser von 18°; in 7261 Thln. Wasser von 0° (GRUNER, *Z.* 1868, 212). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als (v-)m-Dinitrophenol. Giebt mit PCl_5 a-Chlor-m-Dinitrobenzol. Wird von Schwefelammonium zu Nitroamidophenol und von HJ zu Diamidophenol reducirt. Cyankalium erzeugt Metapurpursäure. Mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil. Bei der Ersetzung des HO-Restes durch NH_2 entsteht (a)-m-Dinitranilin.

Salze: HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 92. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln, die sich wenig in Wasser und noch weniger in Alkohol lösen (LAURENT). — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K\bar{A} + H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 1,778 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 70,31 Thln. von 6°; in 41,54 Thln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1554); in 59,2 Thln. von 7° (HÜBNER, SCHNEIDER). Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in hellgelben, sechsseitigen, prismatischen Nadeln (H., Sch.). — $Mg.\bar{A}_2 + 12H_2O$ und $+ 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in feinen, hellgelben Nadeln und mit $5H_2O$ in orangerothen Prismen. Löst sich in 320 Thln. Wasser von 7°, leicht in heifsem Wasser und in siedendem 90procentigen Alkohol (H., SCH.). POST und MEHRTENS erhielten ein Salz mit $4H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 2,439 bei 20° von dem 1 Thl. sich in 320,5 Thln. Wasser von 6° und in 200,9 Thln. Wasser von 15° löste. — $C_6H_3(NO_2)_2O.Pb(OH) + 2H_2O$. Lange, goldgelbe Spiefse. Spec. Gew. = 2,817 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 1260,24 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GRUNER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (G.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (G.). Spec. Gew. = 2,755 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 270,03 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Methyläther (Dinitroanisol) $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anisol oder auf Anissäure (CAHOURS, *A.* 69, 236). — *Darstellung.* Man löst a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Holzgeist und fügt die äquivalente Menge KNO_2, in Holzgeist gelöst, hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 763). — Lange, blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 88° (POST, MEHRTENS). Spec. Gew. = 1,341 bei 30°. Löst sich in 64,2 Thln. Alkohol (von 95 Vol. %) bei 21° (SALKOWSKI). Geht beim Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,93) auf 200° in m-Dinitranilin über. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Holzgeist und Dinitrophenolkalium.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylphenyläther und rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 74, 315). Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Kali (MAIKOPAR. *B.* 6, 564). — *Darstellung.* Man löst 10 Thle. a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Alkohol und fügt eine Lösung von 28 Thln. KHO in Alkohol (von etwa 40%) hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 764; vrgl. AUSTEN, *B.* 8, 666). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. 1 Thl. löst sich in 64 Thln. Alkohol (von 90%) bei 21° (SALKOWSKI, REHS, *B.* 7, 371).

Normalpropyläther $C_3H_7O.C_6H_3(NO_2)_2$ (WILLGERODT). Oelig.

Isoamyläther $C_5H_{11}O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flüssig (W.).

Allyläther $C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46—47° (W.).

Glycerinäther $C_9H_{10}N_2O_7 = (OH)_2C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, Glycerin und (1 Mol.) Kalilauge (W.). — Krystalle. Schmilzt gegen 83°.

Phenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = C_6H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, gelöst in CS_2, und Phenolkailum (W.; vrgl. MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Di-Dinitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2O$. *Darstellung.* Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und (a-)m-Dinitrophenolkalium (WILLGERODT, *B.* 13, 887). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dinitrophenol über.

Tetranitrodiphenylcarbonat $C_{13}H_6N_4O_{11} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 407). — Hellgelbe Warzen. Schmelzp.: 125,5°. Fast unlöslich in absolutem Aether, sehr leicht in Benzol. Zerfällt bei langem Kochen mit Wasser in CO_2 und Dinitrophenol. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 120—130° entsteht Aethyldinitrophenyläther.

Metapurpursäure $C_7H_5N_5O_4$. *Bildung.* Trägt man in eine auf 70° erwärmte Lösung von 2 Thln. Cyankalium allmählich eine conc. wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Thl. Dinitrophenol ein, so scheidet sich metapurpursaures Kalium aus (PFAUNDLER, OPPENHEIM, *Z.* 1865, 470). $C_6H_4(NO_2)_2O + 2CNH + H_2O = C_7H_5N_5O_4 + CO_2 + NH_3$ (SOMMARUGA, *A.* 157, 335). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_4N_5O_4$ (bei 100°) bildet undeutliche, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanze. Es löst sich sehr leicht in Wasser und giebt mit $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$ braune Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein dunkelrother, grün glänzender Niederschlag.

5. Benachbartes m-Dinitrophenol (β-)(OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (β-) (v-)m-Nitrosalicylsäure (CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3), neben Dinitrosalicylsäure (ADLERSKRON, SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). — Entsteht, neben (a-)m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von o-Nitrophenol mit etwas mehr als ebensoviel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 100). Das Produkt der Einwirkung wird auf 0° abgekühlt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, so lange noch o-Nitrophenol übergeht. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die Baryumsalze mit (90 procentigem Alkohol aus. (a-)m-Dinitrophenolbaryum ist darin ziemlich leicht löslich, das (v-)m-Salz nur spurenweise. Die Mutterlauge der Ba-Salze zerlegt man mit K_2CO_3 und erhält zunächst reines (a-)m-Kaliumsalz. Das Filtrat hiervon erwärmt man auf 40—50° und erhält dann durch $BaCl_2$ einen Niederschlag von (v-)m-Baryumsalz (SALKOWSKI, *A.* 174, 271). — Hellgelbe, kurze, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°. Löst sich in kaltem Wasser, etwas mehr als (a-)m-Dinitrophenol, aber in kochendem Wasser ist (a-)m-Dinitrophenol löslicher. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und siedendem Alkohol. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Verflüchtigt sich schwerer mit Wasserdämpfen als (a-)m-Dinitrophenol. Wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt. Die Salze krystallisiren mit einem bestimmten Wassergehalt, während die Salze des (a-)m-Dinitrophenols sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden. — Schwächere Säure als α-Dinitrophenol (POST, MEHRTENS).

$Na.C_6H_3(NO_2)_2O + 3H_2O$. Hochrothe, feine, lange Nadeln. — K.Ā. Platte rothe Nadeln. Löslich in 59,8 Thln. Wasser von 6°. Spec. Gew. = 1,757° bei 20°. 1 Thl. löst sich in 61,14 Thl. Wasser von 6°; in 47,19 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Mg.Ā_2 + 6H_2O$. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Platte, goldgelbe Nadeln. Löslich in 555 Thln. Wasser von 7°; fast unlöslich in kochendem Alkohol (von 90%). Spec. Gew. = 2,406 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 604,88 Thln. Wasser von 6°; in 558,83 Thln. Wasser 15° (P., M.). — $Pb.Ā_2.PbO$. Spec. Gew. = 2,807 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 2705,81 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Ag.Ā. Spec. Gew. = 2,733 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 309,29 Thln. Wasser von 6°; in 288,62 Thl. von 15° (P., M.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 116°. Löslich in 110 Thln. Alkohol von 95 Volumproc. bei 21° (SALKOWSKI, *A.* 174, 273). Schmelzp.: 118°. Spec. Gew. = 1,319 bei 20° (POST, MEHRTENS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° (v-)m-Dinitranilin (SALKOWSKI).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (SALKOWSKI).

Trinitrophenole $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.OH$. 1. Gewöhnliches, symmetrisches (Pikrinsäure). (OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Phenol, p- und o-Nitrophenol (aber nicht auf m-Nitrophenol) und verschiedene andere Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren des Phenols (LAURENT, *A.* 43, 219). Bei anhaltendem Kochen von Salicin (PIRIA, *A.* 56, 63), Indigo (HAUSSMANN, 1788), Cumarin (DELANDE, *A.* 45, 337), Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 6; 65, 234), Seide (WELTER), dem Harze der Xanthorrhoea hastilis (STENHOUSE, *A.* 57, 88; 66, 243) mit Salpetersäure. — Beim Behandeln von Trinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Soda (HEPP, *B.* 13, 2346). — *Darstellung.* Aus Phenol und Salpetersäure. Bei der überaus heftigen Einwirkung starker Säure auf Phenol arbeitet man zunächst mit schwacher Salpetersäure und giebt erst zuletzt stärkere Säure hinzu oder besser: man löst Phenol in conc. H_2SO_4 und behandelt die Phenolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Man verbraucht dann auf 1 Mol. Phenol nur 4—5 Mol. Salpetersäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Xanthorrhoea-Harz giebt, beim Behandeln mit mässig starker Salpetersäure, die Hälfte seines Gewichtes an Pikrinsäure (vrgl. LEA, *J.* 1858, 415; WITTSTEIN, *J.* 1875, 427). — Zur Reinigung kleiner Mengen Pikrinsäure führt man dieselbe in das schwer lösliche Kaliumsalz

über. Größere Mengen neutralisirt man mit Sodalösung und trägt in die heiß filtrirte Lösung Soda ein, wodurch das Natriumsalz ausgefällt wird. Man zerlegt dieses durch verd. Schwefelsäure (LEA, *J.* 1861, 635).

Hellgelbe Blätter (aus Wasser); citronengelbe, rhombische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 122,5° (KÖRNER, *J.* 1867, 616). Spec. Gew. = 1,813 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); = 1,763 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. Reagirt sauer. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,626 Thle.; bei 15° 1,161 Thle.; bei 20° 1,225 Thle.; bei 26° 1,380 Thle.; bei 77° 3,89 Thle. Säure (MARCHAND, *J.* 1847/48, 539). Leicht löslich in Alkohol, Aether. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10% Pikrinsäure (FRITZSCHE). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Chlorkalklösung entstehen Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ und Chloranil. PCl_5 erzeugt Chlordinitrobenzol. Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium u. s. w.) wird Amidodinitrophenol gebildet; Zinnchlorür oder HJ liefern Triamidophenol. Mit Cyankalium entsteht Isopurpursäure. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3. Färbt Wolle und Seide echt gelb. Giftig.

Salze: MARCHAND, *A.* 48, 336; 52, 345; MÜLLER, *Z.* 1865, 189; C. LEA, *J.* 1858, 415. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O$. Hellgelbe Blätter (rhombische Krystalle). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. (Anwendung zu Zündmassen; Schiefspulver: 54 Thle. pikrinsaures Ammoniak, 46 Thle. KNO_3; — bengalisches Feuer: 25 g pikrinsaures Ammoniak, 8 g Schwefel, 7 g $Ba(NO_3)_2$ BRUGÈRE, *Z.* 1869, 667). — $NH_3O.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.\bar{A}$. Spec. Gew. = 1,724—1,740 bei 20° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1068). — Das Natriumsalz löst sich in 10—14 Thln. Wasser von 15° (LIEBIG). — $K.\bar{A}$. Gelbe, glänzende Nadeln; zeigen unter Wasser ein lebhaftes Farbenspiel. Krystallsystem: rhombisch (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,852 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 340,46 Thln. Wasser von 6°; in 228,17 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Löslich in 1138 Thln. Alkohol (90%) bei 0°; in 735,6 Thln. bei 20° (FRISCH, *J.* 1867, 622). Explodirt beim Erhitzen und durch den Schlag. — $Mg.\bar{A}_2 + 3Na.\bar{A} + 9H_2O$ (MÜLLER). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Krystallisirt triklin (?) (RATH, *J.* 1860, 411). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $4H_2O$; spec. Gew. = 2,518 bei 20; 1 Thl. löst sich in 276,55 Thln. Wasser von 6°; in 119,38 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS). — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hält, im Vacuum getrocknet, $5H_2O$ (MARCHAND); — $Zn.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636); — $Zn.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (MÜLLER); — $Cd.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA); — $Cd.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Hg_2.\bar{A}_2$ (LIEBIG). — $Al.\bar{A}_2(OH) + 8H_2O$ (MÜLLER). — $Tl.\bar{A}$ (KUHLMANN, *A.* 126, 78; *J.* 1864, 254). Entzündet sich durch den Schlag (BÖTTGER, *J.* 1866, 860). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (E. KOPP, *A. ch.* [3] 13, 233). Spec. Gew. = 2,831 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 170,35 Thln. Wasser bei 6° und in 113,17 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). — Basische Salze: $Pb.\bar{A}(OH)$; — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO$; — $Pb.\bar{A}_2 + 4PbO$ (MARCHAND); — $Pb(C_2H_3O_2)[C_6H_2(NO_2)_3O] + H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER); — $Fe.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$; — $Fe.\bar{A}_2(OH) + 8H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); — $Co.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636); — $Co.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (MARCHAND); — $Ni.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); $+ 10H_2O$ (MÜLLER); — $Cu.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (MARCHAND). Hält $1H_2O$; spec. Gew. = 2,816 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 170,09 Thln. Wasser bei 6°, und in 113,09 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS); — $Ag.\bar{A} + 2NH_3$ (LEA).

Methyläther (Trinitroanisol) $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisol mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 238). Aus pikrinsaurem Silber und Jodmethyl. — Gelbe, monokline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 514) Tafeln. Schmelzp.: 64°; spec. Gew. = 1,408 bei 20° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Zerfällt beim Kochen mit starker Kalilauge in Alkohol und Kaliumpikrat. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Trinitranilin über (SALKOWSKI, *A.* 174, 259).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Silberpikrat und C_2H_5J (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 141, 80). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Chlortrinitrobenzol, in absol. Alkohol, mit (2 At.) Natrium (AUSTEN, *B.* 8, 666) oder mit festem Aetzkali (WILLGERODT, *B.* 12, 1277). — Lange, fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 78,5°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Trinitranilin (SALKOWSKI).

Jodäthyläther $C_8H_6JN_3O_7 = (CH_2J.CH_2).C_6H_2(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Aethylenjodür $C_2H_4.J_2$ (ANDREWS, *B.* 13, 244). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether, leicht in Chloroform.

Phenyltrinitrophenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit einer Lösung von Phenolkalium in wässrigem Alkohol (WILLGERODT, *B.* 12, 1278).

Pikrinsaures Diazobenzol — s. S. 988.

Trinitrophenylacetat $C_8H_5N_3O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thle. Pikrinsäure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (TOMMASI, DAVID, *A.* 169, 167). — Dunkelgelbe Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: 75—76°. Entwickelt bei 1.. Essigsäure. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether. Zersetzt sich mit Wasser langsam, durch Alkalien rasch, in Pikrinsäure und Essigsäure.

Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure) $C_8H_5N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(N[CN]_2).(OH).H_2O$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man eine 60° warme Lösung von 2 Thln. KCy in 4 Thln. H_2O in die heiſse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. H_2O allmählich einträgt (HLASIWETZ, *A.* 110, 289; BAEYER, J. 1859, 458). — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_8H_4N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Aehnelt äuſserlich ganz dem Murexid (purpursaures Ammoniak). Braunrothe Krystalle mit grünem Glanze. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung ist intensiv purpurfarben. — $K.C_8H_4N_5O_6$ (BAEYER giebt die Formel $K.C_8H_4N_5O_5$). Braunrothe, grünglänzende Schuppen (Rhombische Krystalle). Explodirt bei 215° und beim Uebergieſsen mit conc. Schwefelsäure. In kaltem Wasser wenig löslich. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Potaschelösung ausgefällt. Die kleinste Menge Salz färbt Wasser roth. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Grün glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Braunrother Niederschlag, der bald dunkel-violettbraun wird. — $Ag.\bar{A}$. Brauner Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe. Pikrinsäure verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen, denen durch NH_3 leicht die Pikrinsäure entzogen werden kann (FRITZSCHE, *A.* 109, 247). Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Man wendet dazu eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure an (BERTHELOT, *Bl.* 7, 30).

Pikrinsaures Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Lösen von Pikrinsäure in siedendem Benzol. Hellgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 85—90°. Verliert an der Luft sofort Benzol. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Benzol.

2. (β-)Benachbartes Trinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus (a-)o-Dinitrophenol, (s-)m-Dinitrophenol oder aus m-Nitrophenol und rauch. Salpetersäure (BANTLIN, *B.* 8, 22). — Hellgelbe Prismen (aus HNO_3). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in heiſsem Wasser, ziemlich löslich in kaltem. Färbt die Haut gelb.

Chlornitrophenole $C_6H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$.

1. o-Chlor-o-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Entsteht neben o-Chlor-p-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit kalter verd. Salpetersäure (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 309). — Gelbe Nadeln. Riecht safranartig. Schmelzp.: 70°. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform. — $K.\bar{A}$. Rothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rothbraune, kurze Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kupferbraune, kurze Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, nicht viel löslicher in heiſsem. — $Ag.\bar{A}$. Carminrothe Blättchen.

2. o-Chlor-p-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 591). — Entsteht, neben o-Chlor-o-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit verd. Salpetersäure (gleiche Theile HNO_3 [spec. Gew. = 1,36] und Wasser). Die beiden Chlornitrophenole werden durch die Barytsalze getrennt. Das Baryumsalz des o-Chlor-o-Nitrophenols ist in Wasser viel weniger löslich (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 306). Entsteht auch aus (a-)o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°), indem man es durch Schwefelammonium in Chloramidonitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) überführt und dieses mit Aethylnitrit zerlegt (FAUST, *Z.* 1871, 339). — Milchweiſse Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

$K.C_6H_3Cl(NO_2)O + H_2O$. Braune, leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, in Wasser nicht ganz leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dunkelgelbe, leicht in Wasser lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kupferbraune, blättrige Nadeln.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus α-Amidonitrophenylmethyläther durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 459). — Kleine Nadeln.

Derselbe Körper (?) entsteht durch Auflösen von Methyl-o-Chlorphenyläther in rauchender Salpetersäure (FISCHLI, *B.* 11, 1463). — Nadeln (aus Alkohol); zu Drusen vereinigte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Nicht sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — Es ist noch nicht festgestellt, ob die NO_2-Gruppe sich in dem Aether wirklich an der p-Stelle befindet.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln Aethyl-p-Nitrophenyläther mit $KClO_3$ und HCl (HALLOCK, *Am.* 3, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 77°.

3. Unsymmetrisches m-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2=1:3:6$). *Bildung.* Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,13) am Kühler (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 768). Beim Eintragen von m-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), Fällen mit Wasser und Destilliren des Niederschlages mit Wasserdampf (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine wässrige Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin und destillirt hierauf (UHLEMANN). — Citronengelbe, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 38,9°. Kühlt man die geschmolzene Substanz durch Wasser ab, so schmilzt sie bei 32,7°; nach einigen Tagen zeigt die Probe aber wieder den Schmelzpunkt 38,9° (L.).

Na.Ā. Scharlachrothe, flache Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Feine scharlachrothe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. Lange, flache, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 124°).

4. p-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2=1:4:2$). *Darstellung.* Man trägt p-Chlorphenol in ein Gemenge von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 15 Thln. Wasser ein, lässt 4 Tage stehen, führt das abgeschiedene Chlornitrophenol in das Natriumsalz über, zerlegt Letzteres durch HCl und reinigt das freie Chlornitrophenol durch Destillation mit Wasser (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 190). — Beim Chloriren von o-Nitrophenol (FAUST, SAAME). Beim Erwärmen von Nitro-p-Dichlorbenzol mit alkoholischem Kali, neben Dichloranilin u. s. w. (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1601). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 86—87°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. Die Salze sind gelb oder roth, meist schwer löslich in kaltem Wasser. — NH_4.Ā. — Na.Ā + H_2O. Rothe Prismen. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — Ag.Ā. Zinnoberrother Niederschlag.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Ein Gemenge von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ und $KClO_3$ wird allmählich mit HCl übergossen, das Produkt, nach dem Waschen mit Wasser, destillirt und dann mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure behandelt (HALLOCK, *Am.* 2, 258). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 61—62° (F., S.).

Chlordinitrophenole $C_6H_3ClN_2O_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.OH$. 1. p-Chlor-o-o-Dinitrophenol ($OH:NO_2:Cl:NO_2=1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (DUBOIS, *Z.* 1867, 205) und ebenso aus p-Chlorphenolsulfonsäure (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 154). Beim Chloriren von (v-)m-Dinitrophenol (ARMSTRONG, *B.* 6, 649). Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht wenig Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) und wesentlich Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) (PETERSEN, *B.* 6, 368). Beim Kochen von p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 104°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Beim Kochen von Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°) mit Kalilauge (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Wasser); dunkelgelbe, grofse monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 80,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

Salze: PETERSEN, BAEHR. Die Salze sind gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich. — NH_4.Ā. — Na.Ā + $3H_2O$. Scharlachrothe Drüsen. — K.Ā. Lange, röthliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Feine, hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Cu.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. — Ag.Ā. Lange, rothe Nadeln.

Verbindung mit Anilin $C_6H_3ClN_2O_5.NH_2(C_6H_5)$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in warmem Wasser (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35).

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 65,4°. Giebt mit Ammoniak, schon in der Kälte, Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°) (KÖRNER, *J.* 1875, 339).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Blassgelbe, schiefrhombische Tafeln. Schmelzp.: 54—55° (PETERSEN, BÄHR).

Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure erhieltem SMITH und PEIRCE, aufser dem obigen, noch ein zweites Chlordinitrophenol, das bei 79—80° schmolz und dessen Kaliumsalz $1^1/_2H_2O$ enthielt, in orangegelben Nadeln krystallisirte und in Wasser viel löslicher war als das Salz des p-Chlor-o-o-Nitrophenols. Das Silbersalz krystallisirte in bronzefarbigen Nadeln.

2. o-Chlor-m-Dinitrophenol ($OH:Cl:NO_2:NO_2=1:2:4:6$). *Bildung.* Aus o-Chlorphenol und gewöhnlicher Salpetersäure (GRIESS, *A.* 109, 286; ARMSTRONG,

Z. 1871, 679; FAUST; MÜLLER, *A.* 173, 312). Aus o-Nitrophenol durch Chloriren und darauf folgendes Nitriren (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195); ebenso aus p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 197). Beim Nitriren von o-Chlorphenolsulfonsäure (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 405) oder von zweifach gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 516). Aus Pikrinsäure und Chlorjod (PETERSEN, *B.* 6, 369) oder durch Reduciren der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol und Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (FAUST, 1871, 339). Durch Einleiten von Chlor in (a-)m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°) (FAUST, *Z.* 1871, 338). — Gelbliche Blättchen (aus Weingeist); irreguläre ‚sechsseitige Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 110—111°. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem, leichter löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Das Pulver oder der Dampf der Säure reizt heftig zum Husten und Niesen (eine mehreren Chlornitrophenolen eigenthümliche Eigenschaft).

Salze: ARMSTRONG, *Z.* 1871, 517. — $NH_4.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist wasserfrei (GRIESS); hält $1H_2O$ (FAUST, SAAME); hält $1^1/_2H_2O$ (ARMSTRONG). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ und $+ 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 9H_2O$ (F., S.). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Hält $9^1/_2H_2O$ (A.). Hält $10H_2O$ (FAUST, MÜLLER); nach dem Trocknen, über Schwefelsäure im Vacuum, $1H_2O$ und ist dann tief roth gefärbt (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (F., S.).

3. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). *Bildung.* Beim Kochen von (β-)p-Dichlordinitrobenzol (Schmelzp.: 101°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). — Lange Nadeln. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln.

4. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 114°) (?). *Bildung.* Rohes Chlorphenol wurde in Sulfonsäuren übergeführt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) behandelt. Es bildeten sich die Chlordinitrophenole mit dem Schmelzp.: 80,5° und 114° (PETERSEN, BAEHR-PREDARI, *A.* 157, 161). — Hellgelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser); quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziegelrothe Warzen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

FAUST (*A.* 173, 318) vermochte dies Chlordinitrophenol nicht darzustellen. PETERSEN (*A.* 176, 186) hält seine Angaben aufrecht.

Dichlornitrophenole $C_6H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).(OH)$. 1. Dichlor-o-Nitrophenol (OH : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus gewöhnlichem Dichlorphenol (Schmelzp.: 43°) und rauchender Salpetersäure (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185) und aus der Sulfonsäure dieses Dichlorphenols mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Beim Einleiten von Chlor in Chlornitrophenol (Schmelzp.: 90,5°) (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195). Aus p-Phenolsulfonsäure durch Behandeln mit verd. Salpetersäure und darauf folgendes Chloriren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). Durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). Aus o-Chlorphenol durch Nitriren und darauf folgendes Chloriren (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). Beim Chloriren von Chlornitrophenolsulfonsäure, gebildet durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol); rhomboïdische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121—122°. Spec. Gew. = 1,59 (gegen Wasser von 4°). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Geht beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) über (PETERSEN, *A.* 157, 164 und *B.* 6, 370).

Salze: FISCHER. — $NH_4.\bar{A}$. Tief orangerothe, sechsseitige Nadeln. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Chromrothe, platte Nadeln. Krystallisirt zuweilen auch mit $1H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}.Pb(OH)$.

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Perlmutterglänzende, abgeplattete Prismen. Schmelzp.: 29° (FISCHER).

Acetat $C_8H_5Cl_2NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz und Chloracetyl (FISCHER). — Weiße Nadelbüschel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°. Wird von wässrigen Alkalien, beim Erhitzen, rasch zersetzt.

2. Dichlor-p-Nitrophenol (OH : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 198). Beim Nitriren von zweifach-gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 518). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser); rhombische Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 125° unter Zersetzung. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Kaum löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, wenig in Benzol. Ersetzt man die NO_2-Gruppe durch Wasserstoff, so resultirt (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°) (SEIFART). Zerfällt beim Erhitzen in Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Stickstoff und Stickoxyd (ARMSTRONG, BROWN,

B. 7, 926). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erzeugt o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 110—111°) (ARMSTRONG, Z. 1871, 521).

Salze: SEIFART. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Krystallisirt mit $8H_2O$ in gelben Nadeln (MÜLLER, J. 1873, 408; ARMSTRONG). — $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Schmelzp.: 35°.

3. Dichlornitrophenol (Schmelzp.: 95°). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von rohem Dichlorphenol oder von Dichlorphenolsulfonsäure (aus Dichlorphenol und SO_3HCl) (ARMSTRONG, Z. 1871, 679). — Kurze, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in Wasser. Das **Kaliumsalz** ist orangegelb.

Trichlornitrophenol $C_6H_2Cl_3NO_3 = C_6HCl_3(NO_2).OH$. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Trichlorphenol entsteht Dichlorchinon. Aus Trichlorphenyläthyläther kann aber, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte, eine bei 53—54° schmelzende, krystallisirte Verbindung erhalten werden, wahrscheinlich Aethyltrichlornitrophenyläther (FAUST, A. 149, 152). Wirkt Salpeterschwefelsäure in der Wärme auf Aethyltrichlorphenyläther ein, so erhält man

Aethyltrichlordinitrophenyläther $C_2H_5O.C_6(NO_2)_2Cl_3$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 100° (FAUST).

Bromnitrophenole $C_6H_4BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).HO$. 1. o-Brom-p-Nitrophenol (OH:Br:NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK; KÖRNER, Z. 1868, 323). — Lange, weiße Nadeln (aus Aether oder wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser.

Das K- und Na-Salz sind in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Orangegelbe, kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das **Bleisalz** ist ein unlösliches, gelbes Pulver. — $Ag.\bar{A}$.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 106° (STAEDEL, DAMM, B. 13, 838).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Aethyl-p-Nitrophenyläther mit Brom (HALLOCK, Am. 3, 20). — Schmelzp.: 138°.

2. (a-)m-Brom-o-Nitrophenol (OH:Br:NO_2 = 1:5:2). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von kochender Natronlauge auf Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 59,4°) (LAUBENHEIMER, B. 11, 1160). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. — $Na.\bar{A}$. Leicht in Wasser lösliche, dunkelrothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln; in Wasser schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$.

3. p-Brom-o-Nitrophenol (OH:Br:NO_2 = 1:4:6). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und Brom (BRUNCK, Z. 1867, 203; KÖRNER, Z. 1868, 323); aus p-Bromphenol und Salpetersäure (HÜBNER, BRENKEN, B. 6, 170). Beim Kochen von Brom-o-Dinitrobenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$ mit Natronlauge entsteht m-Brom-o-Nitrophenol, neben wenig p-Brom-o-Nitrophenol (LAUBENHEIMER, B. 11, 1159). — *Darstellung.* 1 Vol. p-Bromphenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, wird allmählich mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure, verdünnt mit 10 Vol. Eisessig, unter Abkühlung versetzt (HÜBNER, BRENKEN). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol); monokline Krystalle (ARZRUNI, J. 1877, 547). Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem. Leicht löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — $Na.\bar{A}$. Tiefrothe kleine Nadeln. Sehr löslich. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blutrothe Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Rothe, kleine Nadeln oder rhombische Tafeln. In Wasser und Alkohol schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$.

Methyläther $CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Breite, lange Säulen. Schmelzp.: 88° (STÄDEL, DAMM, B. 11, 1750; vrgl. GRIESS, J. 1866, 459).

Aethyläther $C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Phenätol $C_2H_5O.C_6H_5$ erst mit reinem Brom und dann mit conc. Salpetersäure (HALLOCK, Am. 3, 20). — Nadeln. Schmelzp. 47°.

Bromdinitrophenole $C_6H_3BrN_2O_5 = C_6H_2Br(NO_2)_2.OH$. 1. o-Brom-m-Dinitrophenol (OH:Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Bromiren von Dinitrophenol (LAURENT, [1841] Grh. 3, 36). Beim Kochen von Bromdinitranilin (Schmelzp.: 144°) mit Kalilauge. Beim Nitriren von o-Bromphenol (KÖRNER, J. 1875, 337; vrgl. Z. 1868, 324). Beim Nitriren der zweifach-gebromten p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, Soc. [2] 10, 857); bei vorsichtigem Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG,

Soc. [2] 10, 865). Beim Erwärmen von p-Bromdinitrophenol mit Wasser und Brom auf 100° (ARMSTRONG). Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Wasser und Brom (ARMSTRONG, *B.* 6, 650). Aus Tribromphenol und HNO_3 (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118,2° (KÖRNER). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Aether.

Salze: LAURENT. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Prismen. — $K.\bar{A} + 1^1/_2$. Dunkelgelbe Nadeln Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert an der Luft $^1/_2H_2O$ (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 172). — $Ca.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (H., Br.). Krystallisirt mit $7H_2O$ und mit $8H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., Br.). Hält $4H_2O$ (LAURENT). Hält 4 oder $5H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.).

2. p-Brom-m-Dinitrophenol ($OH:NO_2:Br:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromphenol, in essigsaurer Lösung, mit rauchender Salpetersäure (KÖRNER, *A.* 137, 203; *J.* 1875, 336). Aus o-Nitrophenol durch Bromiren und darauf folgendes Nitriren (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 922). Beim Bromiren von (v-)m-Dinitrophenol (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Kochen von β-p-Dibromdinitrobenzol mit Kaliumnitritlösung (AUSTEN, *J.* 1878, 550). — Goldgelbe, lange Nadeln; monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 85,6° (KÖRNER, *J.* 1875, 336); 71° (AUSTEN). Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Geht beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100° in das bei 118° schmelzende Bromdinitrophenol über (ARMSTRONG, *J.* 1875, 427). Wird durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt.

$K.\bar{A}$. Rothe, metallgrün glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KÖRNER). Hält $1H_2O$ (ARMSTRONG, *B.* 6, 650). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (ARMSTRONG). — $Ba.\bar{A}_2$. Safrangelbe Nadeln (AUSTEN). — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln (AUSTEN).

Aethyläther $C_8H_7BrN_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SCHOONMAKER, VAN MATER, *Am.* 3, 185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Wird von Natronlauge schon in der Kälte, verseift.

3. m-Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 91,5°). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmelzp.: 117,4°) mit (2 Mol.) Kalilauge (1 : 6) im Wasserbade (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Kleine Blättchen oder lange Nadeln. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in großen Prismen. Schmelzp.: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. Salpetersäure. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus heißem Wasser in sehr langen, hellgelben, wasserfreien Nadeln. Erkaltet die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und decrepitiren dabei stark.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Kleine Prismen (aus Aether); sehr dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109,4°.

Dibromnitrophenole $C_6H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).OH$. 1. Dibrom-o-Nitrophenol ($OH:NO_2:Br:Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dibromphenol (KÖRNER, *A.* 137, 207), von zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN) oder von zweifach-gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Bromiren von o-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). — *Darstellung.* Man fügt Bromwasser zu einer Lösung von o-Nitrophenol in ätzendem oder kohlensaurem Alkali, so lange noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag ist fast reines Dibromnitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.* 10, 354). — Große, goldgelbe, monokline Prismen (aus Alkohol) (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 117,5°. Leicht sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ausnehmend schwer löslich. — $K.\bar{A}$. Scharlachrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. — Das Baryumsalz ist ein orangerother Niederschlag.

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Lange, schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 76,7°. In kaltem Alkohol wenig löslich. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° in Dibrom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 127,3°) über (KÖRNER, *J.* 1875, 337).

2. Dibrom-p-Nitrophenol ($OH:Br:NO_2:Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 204). Beim Nitriren zweifach gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 857). Beim Bromiren von p-Nitrophenolsulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 94). Aus Tribromphenol und (1 Mol.) Salpetersäure, die vorher mit Eisessig verdünnt ist (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). — Krystalle. Schmelzp.: 141° (BRUNCK; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. — $K.\bar{A}$. Orangegelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in hellgelben Blättchen (BR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln (BR.). Wird über Schwefelsäure roth und hält dann $3^1/_2H_2O$ (P., B.). — $Ag.\bar{A}$ (BR.).

Methyläther $CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 122,6°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°) über (KÖRNER, *J.* 1875, 337).

Jodnitrophenole $C_6H_4JNO_3 = C_6H_3J(NO_2).OH$.

1. α-Jod-oNitrophenol. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von o-Nitrophenol in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd entstehen zwei Jodnitrophenole. Man bindet sie an Kali und löst die Kalisalze in Alkohol. Erst krystallisirt das α-Salz und dann das β-Salz (BUSCH, *B.* 7, 462). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. β-Jod-o-Nitrophenol. *Bildung.* Siehe α-Jod-o-Nitrophenol. — Kurze, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 66—67° Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā + H_2O. Kleine, rothe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Jod-p-Nitrophenol ($OH:J:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Die Lösung von p-Nitrophenol in Eisessig wird mit (2 At.) Jod versetzt, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist, und dann (1/2 Mol.) HgO zugegeben (BUSCH, *B.* 7, 462). — Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Lange, gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure und darauf mit Salzsäure entsteht nach KÖRNER (*Z.* 1868, 324) ein bei 93° schmelzendes Jodnitrophenol.

Joddinitrophenole $C_6H_3JN_2O_5 = C_6H_2J(NO_2)_2.OH$.

1. o-Joddinitrophenol ($OH:J:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus Dinitrophenol, Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 325). Aus Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, oder aus Dinitroamidophenol durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (ARMSTRONG, *B.* 6, 651). — Lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (A.). — Das Kaliumsalz bildet rothe, monokline Tafeln.

2. p-Joddinitrophenol ($OH:NO_2:J:NO_2 = 1:2:4:6$). Aus β-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, *B.* 6, 650) oder mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Lange, chromgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112,9° (K.). Wenig löslich in Alkohol. — Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinroth erscheinen und einen metallisch-grünen Glanz zeigen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Aetzkalilösung.

Dijodnitrophenole $C_6H_3J_2NO_3 = C_6H_2J_2(NO_2).OH$.

1. Dijod-o-Nitrophenol ($OH:NO_2:J:J = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Feine, dunkelgelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā. Leicht lösliche, rothbraune Nadeln.

2. Dijod-p-Nitrophenol ($OH:J:NO_2:J = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 324). Aus der p-Sulfonsäure des p-Nitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). Aus Nitrosalicylsäure mit Jod und HgO (neben Jodnitrosalicylsäure) (WESELSKY, *A.* 174, 107). — Grofse, farblose Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156,5° (K.). Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Alkohol. — Na.Ā + $2H_2O$ Gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (P., B.). — K.Ā (bei 120°). Rothe, grünschillernde Krystalle (W.).

Eine mit Jod versetzte, kochende Lösung von (v-)m-(?)Nitrosalicylsäure scheidet, auf Zusatz von Kalilauge, unter heftiger Reaktion die Kalisalze zweier isomerer Dijodnitrophenole ab. — Die Natriumsalze halten $2H_2O$, die Kaliumsalze $1^3/_4H_2O$(?) (PIRIA, *A.* 198, 268).

Bromjodnitrophenole $C_6H_3BrJNO_3 = C_6H_2BrJ(NO_2).OH$.

1. Bromjod-o-Nitrophenol ($OH:NO_2:Br:J = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus Brom-o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Orangefarbene Prismen (aus Aether); monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 104,2°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Salze sind schwer löslich. — Na.Ā + H_2O. — K.Ā. Braune flache Prismen.

2. Bromjod-p-Nitrophenol ($OH:Br:NO_2:J = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus Brom-p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Farblose Prismen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. — K.Ā. Gelbe Nadeln.

Amidophenole. Die Nitrophenole gehen durch Reduktion, am besten mit Zinn und Salzsäure, in Amidophenole über. Dieselben Körper entstehen beim Erhitzen der Amidoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit Baryt.

$$C_6H_3(NH_2)(OH).CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NH_2).OH$$
Amidosalicylsäure Amidophenol.

Das Phenol selbst besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Durch den Eintritt der NH_2-Gruppe sind dieselben völlig abgestumpft: die Amidophenole verbinden sich nicht mehr mit Basen, wohl aber mit Säuren. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann, gleichwie in anderen Aminen, leicht durch Säurereste vertreten werden. — Die Säurederivate der o-Amidophenole sind wenig beständig und verlieren leicht $1H_2O$, indem sie in Anhydroderivate übergehen. $NH_2.C_6H_4.OH + CHO(OH) = NH(CHO).C_6H_4.OH + H_2O$ $= C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH + 2H_2O$. Reducirt man substituirte Nitrophenole, so erhält man substituirte Amidophenole: aus Chlornitrophenol entsteht Chloramidophenol u. s. w. Die substituirten Amidophenole nähern sich um so mehr den Säuren, je mehr negative Elemente oder Gruppen in denselben vorhanden sind. Chlor, Brom oder Jod steigern den negativen Charakter weniger als wie Nitrogruppen. Nitroamidophenol verbindet sich z. B. wieder mit Basen. Dinitrophenole gehen durch Schwefelammonium in Amidonitrophenole und durch Zinn und Salzsäure in Diamidophenole über. Letztere sind zweisäurige Basen. Ebenso entsteht aus Trinitrophenol durch Schwefelammonium Amidodinitrophenol — eine einbasische Säure — und durch Zinn und Salzsäure Triamidophenol, eine dreisäurige Base.

Amidophenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2).OH$. 1. o-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenol mit Schwefelnatrium (HOFMANN, *A.* 103, 351) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62; vergl. FITTICA, *B.* 13, 1536). — Rhombische Schuppen. Färbt sich leicht braun. Schmelzp.: 170°. Sublimirbar. Löslich in 59 Thln. Wasser von 0°, in 23 Thln. Alkohol, viel leichter in Aether. —

$C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Lange Nadeln. Löst sich bei 0° in 1,25 Thln. Wasser und in 2,36 Thln. Alkohol. — $(C_6H_7NO)_2.H_2SO_4$. Rhombische Prismen.

Acetat $C_6H_7NO.C_2H_4O_2$. Schmilzt bei 150°. Löst sich bei 0° in 65 Thln. Wasser und in 40 Thln. Alkohol.

Methyläther (o-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. Oel. Siedep.: 216°. Spec. Gew. = 1,108 bei 26° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Siedep.: 226,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 239). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch einen chinonartigen, bei 138° schmelzenden Körper $C_6H_3O_2.OCH_3$ (?).

Salze: MÜHLHÄUSER. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.HBr$. Krystalle. — $C_7H_9NO.HJ$. Lange Spieſse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.H_2SO_4$. Krystalle, löslich in Alkohol; — $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$. Groſse Krystalle. — Dioxalat $C_7H_9NO.C_2H_2O_4$. Krystalle löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, goldgelbe Nädelchen; schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Man reducirt o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ mit Zinn und Salzsäure, übersättigt das Produkt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrome (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 344). — Oel. Siedep.: 228° (GROLL, *J. pr.* (2) 12, 208); 229° bei 756 mm (F.). Bleibt bei —21° flüssig.

Methylamidophenol $C_7H_9NO = OH.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Der **Methyläther** (Methylanisidin) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(CH_3)$ entsteht beim Vermischen von o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid im Kältegemisch (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 247). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, kurze Prismen; ziemlich schwer löslich in Wasser.

Dimethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol. $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CH_3.Cl$ (GRIESS, *B.* 13, 249). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 45°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Kalilauge. Giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. — Das salzsaure Salz ist ein Gummi.

Methyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Trimethylamidophenol $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (GRIESS). Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 248). — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 1,016 bei 23°. Verhält sich vielfach wie Dimethylanilin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Darstellung.* Man vermischt eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem Amidophenol in Holzgeist mit 3 Thln. Jodmethyl und hierauf mit conc. Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Das Gemisch bleibt,

unter öfterem Zusatz von Kali, stehen, bis keine saure Reaktion mehr eintritt. Dann destillirt man den Holzgeist ab und setzt zum Rückstande HJ. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und mit Ag_2O zerlegt (GRIESS, *B.* 13, 246).

Prismen. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Geht bei 105° in das Anhydrid $C_9H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$ über. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit CO_2. — $C_9H_{14}NO.Cl + 2H_2O$. Zolllange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CH_3Cl und Dimethylamidophenol. — $(C_9H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{14}NO.J + H_2O$. Undeutliche Prismen; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Reagirt stark sauer. Neutralisirt man die Lösung mit NH_3, so krystallisirt das Salz $C_9H_{14}NOJ$. $C_9H_{13}NO$ in schwer löslichen Nadeln. — Nitroprussidsalz $(C_9H_{13}NO)_2.H_2(FeCy_5NO)$. Blättchen oder Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung von Trimethylamidophenol mit Jodmethyl und etwas Kalilauge längere Zeit in der Kälte stehen bleibt, — oder beim Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Jodmethyl (GRIESS, *B.* 13, 649). Aus o-Anisidin und CH_3J (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 250). — Der freie Methyläther wird aus dem Jodür durch Silberoxyd abgeschieden. Er reagirt stark alkalisch und zieht begierig CO_2 an. Zerfällt beim Erhitzen in Holzgeist und Diamidoanisol $N(CH_3)_2.C_6H_4.OCH_3$. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{16}NO.J$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht bei Siedehitze (GR.). Perlmutterglänzende, orthorhombische Tafeln (M.).

Aethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Der Aethyläther $C_8H_{10}NO.C_2H_5$ zerfällt bei 4—5stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° in Chloräthyl und salzsaures Aethylamidophenol. Man übersättigt das Salz mit Natronlauge und nimmt das freie Aethylamidophenol in Aether auf (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 356). — Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heißem Benzol, schwerer in CS_2. Die Salze sind wenig beständig; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

$C_8H_{11}NO.HCl$. Nadeln oder schiefrhombische Säulen. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HBr$.

Aethyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Darstellung.* 100 g o-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ werden 4—5 Stunden lang mit 84 g Bromäthyl auf 60° erhitzt, das entstandene Salz mit Natron zerlegt und der freie Aethyläther mit Aether ausgezogen (FÖRSTER).

Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 234—236° bei 751 mm. Spec. Gew. = 1,021 bei 18,3°. Bleibt bei —21° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Benzol, CS_2. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Chloracetyl wirkt heftig ein. — Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Aether.

$C_{10}H_{15}NO.HCl$. Lange Prismen; — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schiefrhombische, gelbliche Prismen oder Täfelchen. Aeußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schiefrhombische Tafeln. Schwer löslich in rauchender Bromwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Blättchen oder Säulen. — Oxalat $(C_{10}H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitrosoäthylamidophenol $C_8H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Aethylamidophenol in absoluten Alkohol (FÖRSTER). — Blättchen. Schmelzp.: 121,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wieder in Aethylamidophenol über (?).

Diäthylamidophenol $C_{10}H_{15}NO = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt den Diäthylamidophenoläthyläther mit rauchender Salzsäure auf 130° (FÖRSTER, *J. pr.* (2) 21, 367). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln äußerst leicht angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 110° den Aethyläther (?). $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OH + C_2H_5J = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OC_2H_5.HJ$ (?). — Die Salze krystallisiren gut, sind aber sehr zersetzlich; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, vierseitige, schiefrhombische Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Rhombische Tafeln.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Amidophenetol mit Jodäthyl und absoluten Alkohol auf 120° und zerlegt das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Alkalien (FÖRSTER). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 227—228°

bei 754,3 mm. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ .... Chloracetyl scheint nicht einzuwirken. Bildet mit Säuren dicke, leimartige, durchsichtige Massen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Salze der Jod- oder Bromwasserstoffsäure zerfallen bei der trocknen Destillation in C_2H_5J (resp. C_2H_5Br) und Aethylamidophenol. — $C_{12}H_{19}NO.HBr$.

Formylamidophenoläthyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(CHO)$. *Bildung.* Aus Amidophenoläthyläther und Ameisensäureester (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208). — Krystalle. Schmelzp.: 62°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 292°.

Methenylamidophenol $C_7H_5NO = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle CH$. *Bildung.* Bei längerem Kochen gleicher Theile Ameisensäure und o-Amidophenol (LADENBURG, *B.* 10, 1124). — Prismen. Schmelzp.: 30,5°; Siedep.: 182,5°. Dampfdichte = 112,5 (Theorie = 119). Giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure o-Amidophenol.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid entsteht Aethenylamidophenol C_8H_7NO, das beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in Acetylamidophenol übergeht (LADENBURG, *B.* 9, 1524). Leichter gewinnt man den Körper durch Behandeln von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Löst sich in Kali. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130°, oder mit alkoholischem Kali auf 120°, in Essigsäure und Amidophenol. P_2O_5 erzeugt Aethenylamidophenol.

Aethenylamidophenol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid (s. Acetylamidophenol) (LADENBURG). — Flüssig. Siedep.: 200—201°. Spec. Gew. = 1,1365 bei 0°. Dampfdichte = 125 (ber. = 133). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit $CaCl_2$ (?). — Base. Die Salze sind sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen scheiden sie Acetylamidophenol aus. — Das Sulfat ist in Wasser ungemein löslich. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetanisid $C_9H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 78°. Siedep.: 303—305°. Sehr leicht löslich in Eisessig und in heißem Wasser (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242).

Anhydro-o-Amidophenylglykolsäure $C_8H_7NO_2 = CH_2\langle{OC_6H_4.NH \atop CO}\rangle$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenylglykolsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 288). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Sublimirt leicht in Blättchen. Löst sich nicht in NH_3; löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. Kalilauge.

Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Amidophenol, bei Gegenwart von Aether (GROENVIK, *Bl.* 25, 177). — Trikline, tafelförmige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether. Ziemlich löslich in Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali in CO_2, Alkohol und Amidophenol. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Oxycarbanil.

o-Oxycarbanil $C_7H_5NO_2 = OH.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxyphenylurethan (GROENVIK). $OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + OH.C_6H_4.N.CO$. — Röthliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht Amidophenol. — $AgO.C_6H_4.N.CO$. *Darstellung.* Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Oxycarbanil mit $AgNO_3$ erhalten.

Anisylharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anisidin und Kaliumcyanat (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krystalle. Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol.

Dianisylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Anisidin (MÜHLHÄUSER). — Krystalle. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = OH.C_6H_4.NH.CN$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxyphenylthioharnstoff mit gelbem Quecksilberoxyd (BENDIX, *B.* 11, 2264). — Große Tafeln. Schmelzp.: 129—130°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether. Unlöslich in kalter Natronlauge. Verbindet sich mit Salzsäure und liefert ein Platindoppelsalz.

o-Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = NH_2.CS.NH.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Man löst salzsaures o-Amidophenol und gleich viel Rhodankalium in wenig Wasser und dickt das Gemenge vorsichtig über freiem Feuer ein. Bei zu starkem Erhitzen entsteht Oxyphenylsenföl (BENDIX, *B.* 11, 2263). — Krystalle. Schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit HCl. Geht beim Kochen mit Alkohol und HgO in Phenylenharnstoff über. — $(C_7H_8N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$.

Anisylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2OS = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von salzsaurem Anisidin mit Rhodankalium (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 246). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Dianisythioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_2S = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anisidin mit Kali, Alkohol und CS_2 (MÜHLHÄUSER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Oxyphenylsenföl $(OH.C_6H_4.N.CS)_x$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von o-Amidophenol mit CS_2 (DÜNNER, *B.* 9, 465). Beim Erhitzen von Oxyphenylthioharnstoff (s. d.). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem, leicht löslich in Aether, Eisessig, wenig in Alkohol. Löst sich leicht in Ammoniak und krystallisirt daraus unverändert. Zerfällt mit Salzsäure bei 170° in CO_2, H_2O und Amidophenol.

Farbstoff $C_{24}H_{10}N_3O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem o-Amidophenol (G. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 318). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser allmählich mit einer Lösung von 10 Thln. salzsaurem o-Amidophenol in 300 Thln. Wasser, erhitzt zum Kochen, wäscht den entstehenden Niederschlag mit heifsem Wasser und unterwirft ihn dann der Sublimation.

Rothe Nadeln. Sublimirt ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist gelbgrün. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether (Unterschied von o-Amidophenol). Färbt sich mit conc. Schwefelsäure indigoblau. Löst sich in Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe; es entstehen dabei Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

2. m-Amidophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). — Das salzsaure Salz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Körner. Das freie m-Amidophenol ist sehr leicht zersetzlich. Versetzt man sein schwefelsaures Salz mit Kaliumnitritlösung und kocht, so entsteht Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$.

Nitrosokörper $C_{25}H_{20}N_6O_7 = \left.\begin{matrix} OH.C_6H_4.N(NO) \\ \left.\begin{matrix} OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N \end{matrix}\right\rangle O \\ OH.C_6H_4.NN(NO) \end{matrix}\right\} C$. *Bildung.* Aus Carbo-m-Amido-Tetraimidobenzol $(NH_2.C_6H_4.NH)_4$ mit salpetriger Säure (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Dunkler Niederschlag.

3. p-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrophenol mit Essigsäure und Eisenfeile (FRITZSCHE, *A.* 110, 166) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOKE, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62). Bei der Destillation von (a-)m-Amidosalicylsäure mit Bimssteinpulver (SCHMITT, *J.* 1864, 423). — Blättchen, färbt sich leicht. Die farblose Lösung von p-Amidophenol in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft rasch violett. Schmilzt unter Zersetzung bei 184° (LOSSEN, *A.* 175, 296). Löst sich in 90 Thln. Wasser von 0°, und in 22 Thln. absol. Alkohol bei 0° (SCHMITT, COOKE). Sublimirt z. Thl. unzersetzt. Giefst man eine Lösung von salzsaurem p-Amidophenol in Chlorkalklösung, so entsteht eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht (charakteristische Reaktion) (LOSSEN). Hierbei entsteht Chinonchlorimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NCl \\ | \\ O \end{matrix}\right.$. Wirkt Chlorkalklösung auf p-Amidophenol in Gegenwart von sehr conc. Salzsäure, so entstehen Di- und Trichloramidophenol und dann Tri- und Tetrachlorchinon. Chlor erzeugt, unter diesen Umständen, Trichloramidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). p-Amidophenol bildet mit Brom sehr viel Chinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 173). — Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht Chinon (KÖRNER, *J.* 1867, 615). Versetzt man eine Lösung von p-Amidophenol in verd. H_2SO_4 mit PbO_2, so geht das Amidophenol fast quantitativ in Chinon über (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 317).

$C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Prismen. Löst sich bei 0° in 1,4 Thln. Wasser und in 10 Thln. absol. Alkohol (SCHMITT, COOKE, *J. pr.* [2] 19, 317). — Das essigsaure Salz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Thln. Wasser und in 12 Thln. absol. Alkohol (SCH., C.).

Methyläther (p-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 300) oder mit

Zinn und Salzsäure (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Bei der Destillation von anishydroxamsaurem Baryum (LOSSEN, *A.* 175, 324). $N(CO.C_6H_4.OCH_3)H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OCH_3$. — Grofse, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 55,5—56,5° (LOSSEN); 52° (BRUNCK). Siedep.: 245—246° (i. D.) (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009).

$C_7H_9NO.HCl$. Blättchen (BRUNCK); lange Nadeln (LOSSEN). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgoldgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser (LOSSEN).

Dimethylamidophenolmethyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Trimethylamidophenol. $OH.C_6H_4N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 13, 250). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3(OH)$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol, Jodmethyl und conc. Kalilauge in der Kälte (GRIESS, *B.* 13, 250). — Prismen oder Täfelchen. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3(OH)$. *Bildung.* Das Jodür entsteht bei längerem Stehen, in der Kälte, von Trimethylamidophenol mit Jodmethyl und Kali oder durch Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Jodmethyl (GRIESS, *B.* 13, 649). Das Jodür wird durch Ag_2O zerlegt. — Stark kaustisch. Zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und Dimethylamidophenolmethyläther. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe, sechsseitige Prismen. — $C_{10}H_{16}NOJ$. Tafeln oder Blättchen.

Phenyläther $(C_6H_4.NH_2)_2O$ (?) — s. S. 1005.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Grofse, (monokline?) Prismen. Schmelzp.: 179°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem und in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Essigsäure und p-Amidophenol.

Diacetylamidophenol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°.

Die entsprechende **Dibenzoylverbindung** $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4NH(C_7H_5O)$ schmilzt bei 231° (LADENBURG).

p-Amidophenylglykolsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus p-Nitrophenylglykolsäure und salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 293). — Sehr unbeständig; in Wasser unlöslich.

p-Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Aus p-Amidophenol und Chlorameisensäureester (GROENVIK, *Bl.* 25, 179). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien. Krystallisirt unverändert aus Ammoniak. Entwickelt beim Kochen mit Aetzkali Alkohol.

Anisidincyanat $C_8H_7NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Anisbenzhydroxamsäure. $N(CH_3O.C_6H_4.CO).(C_7H_5O)HO = CO.N.C_6H_4(OCH_3) + C_7H_6O_2$ (PIESCHEL, *A.* 175, 312).

Anisidinharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von anisbenzhydroxamsaurem Kalium mit Wasser (LOSSEN, *A.* 175, 295). $2N(CO.C_6H_4.OCH_3)(C_7H_5O)KO + H_2O = 2K.C_7H_5O_2 + CO(NH.C_6H_4.OCH_3)_2$. Beim Behandeln von Anisidincyanat mit Sodalösung (PIESCHEL, *A.* 175, 312). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von conc. HCl bei 180—200° glatt zerlegt in CO_2, CH_3Cl und p-Amidophenol.

Anisidinthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. Blättchen. Schmelzp.: 185°. In Alkohol schwer löslich (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012).

Anisidinsenföl $C_8H_7NSO = CH_3O.C_6H_4.N.CS$. Flüssig. Siedep.: 270° (SALKOWSKI).

Oxyfurfuranilin $C_{11}H_9NO_2 = OH.C_6H_4.N.C_5H_4O$. *Bildung.* Eine verdünnte wässrige Lösung von p-Amidophenol mit Furfurol versetzt, scheidet nach einigen Stunden Oxyfurfuranilin ab (H. SCHIFF, *A.* 201, 358). — Kleine, hellgelbe Prismen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. Base. — Das salzsaure Salz erhält man durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salmiaklösung bei 50—60° als cantharidenglänzende, krystallinische Masse. Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol.

4. Ueber ein viertes Amidophenol: s. FITTICA, *J. pr.* [2] 24, 10.

Diamidophenole $C_6H_8N_2O = OH.C_6H_3(NH_2)_2$. 1. (a-)m- oder α-Diamidophenol ($OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus α-Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser

(GAUHE, *A.* 147, 66) oder mit Zinn und Salzsäure (HEMILIAN, *B.* 8, 768). — *Darstellung.* Man reducirt (1 Thl.) α-Dinitrophenol mit (4 Thln.) Zinn und (12 Thln.) Salzsäure und fällt durch conc. Salzsäure das salzsaure Salz aus (STUCKENBERG, *A.* 205, 66).

Das freie Diamidophenol ist äusserst leicht zersetzbar und daher noch nicht rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, bräunen sich aber in wässriger Lösung rasch. Die wässrige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ tief dunkelroth gefärbt.

Salze: GAUHE. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. — $C_6H_8N_2O.2HJ$. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln.

Amidotrimethylamidophenol $C_9H_{14}N_2O = C_6H_3(NH_2)\langle^{O}_{N(CH_3)_3}$ (O : $N(CH_3)_3$: NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Behandeln von Nitrotrimethylamidophenol (S. 1034) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 13, 648). — $C_9H_{14}N_2O.2HCl + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen, schwer löslich in Wasser.

2. (v-)m- oder β-Diamidophenol (NH_2 : OH : NH_2 = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Aus β-Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 79). — Das freie Diamidophenol ist höchst unbeständig. Die Salze werden an der Sonne roth. Ihre wässrigen Lösungen scheiden rasch braune Flocken ab. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen. Silberlösung wird von den Salzen reducirt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch conc. Salzsäure fällbar. Schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Triamidophenol $C_6H_9N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Jodphosphor und Wasser (LAUTEMANN, *A.* 125, 1) oder mit Zinn und Salzsäure (HEINTZEL, *Z.* 1867, 338; vergl. BEILSTEIN, *A.* 130, 244). — Das freie Triamidophenol ist höchst unbeständig. Versetzt man die Lösung der Salze mit Kali, so tritt sofort Bräunung ein. Die Salze oxydiren sich äusserst leicht; Silberlösung wird von ihnen reducirt. Eine verdünnte Lösung der Salze färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blau, durch Bildung von Amidodiimidophenol. — Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von salzsaurem Triamidophenol entsteht zunächst Bromdichromazin und dann Perbromaceton C_3Br_6O. — Mengt man 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Zinn und 15 Thln. roher Salzsäure, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung und beim Erkalten das Salz $C_6H_2(NH_2)_3.OH.3HCl + SnCl_2$ in Blättchen auskrystallisirt. Es ist ziemlich beständig und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2H_2O$. Bleibt es längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so geht es in ein orangerothes Pulver $C_6H_2(NH_2)_3(OH).2HCl.SnCl_2$ über. — Durch Schwefelwasserstoff wird aus dem Zinndoppelsalz das salzsaure Salz $C_6H_2(NH_2)_3(OH).3HCl$ abgeschieden. Es krystallisirt und wird aus der wässrigen Lösung durch conc. HCl niedergeschlagen (H.). — $C_6H_9N_3O.3HJ$. Zerfließliche Krystalle. Kann nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden. — $(C_6H_9N_3O)_2.3H_2SO_4$. *Darstellung.* Man versetzt die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit verd. H_2SO_4 und Alkohol (H.). — Käsiger Niederschlag, geht in feuchtem Zustande allmählich in rhomboëdrische Krystalle über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_6H_9N_3O.2H_2SO_4$. *Darstellung.* Man fällt die Lösung des Jodürs in absol. Alkohol mit verd. H_2SO_4 (L.). — Lässt man eine mit verd. H_2SO_4 versetzte wässrige Lösung des Jodürs im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt das Salz $C_6H_9N_3O.HJ.H_2SO_4 + 2H_2O$ (L.). — $C_6H_9N_3O.HJ.H_3PO_4 + 2H_2O$ (L.). — $(C_6H_9N_3O)_2.H_4FeCy_6$ (H.).

LAUTEMANN betrachtete das Triamidophenol als Triamidobenzol und GAUHE (*Z.* 1868, 90) glaubte LAUTEMANN's Angaben bestätigen zu können. HEINTZEL zeigte aber nachträglich (*B.* 1, 111), dass das Reduktionsprodukt von Pikrinsäure wirklich Triamidophenol ist.

Amidodiimidophenol $C_6H_7N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)\langle^{NH}_{NH}$. *Bildung.* Versetzt man eine conc. wässrige Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchloridlösung, so fallen braune, blauglänzende Nadeln $C_6H_7N_3O.HCl$ aus (HEINTZEL, *Z.* 1867, 342). — Heißes Wasser zersetzt die Krystalle. Alkalien bewirken eine tiefere Zerlegung. Mit Zinn und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung einer neuen Base.

Amidoimidooxyphenol $C_6H_6N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle^{NH}_{O}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol mit verd. HCl färbt sich die Lösung zuletzt gelbroth und scheidet beim Erkalten kleine farblose Nadeln $C_6H_6N_2O_2.HCl$ ab (HEINTZEL). Wendet man verd. H_2SO_4 an, so erhält man Blättchen des Salzes

$(C_6H_6N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. (H. giebt dem Amidoimidooxyphenol die unwahrscheinliche Formel $C_6H_7N_2O_2$).

Bromdichromazin $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Triamidophenol (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1137). $3C_6H_2(NH_2)_3O + 4H_2O + 22Br = C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 6NH_4Br + 5HBr$. — *Darstellung.* Man löst 100 g salzsaures Triamidophenol in 5 l Wasser von 16° und setzt tropfenweise 85—90 ccm Brom hinzu, bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist. Man filtrirt und lässt das Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Chloroform ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das wässrige Filtrat von den Krystallen giebt an Aether noch etwas Bromdichromazin ab.

Lange, gelbe, rhombische Tafeln oder Prismen mit schwachem, violettem Dichroïsmus. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$,CS_2, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Färbt sich beim Erhitzen graugrün, dann braun und zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen. Indifferent. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure. Löst sich leicht in ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit hellbraungelber Farbe; die Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen unter NH_3-Entwicklung. Chloracetyl ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins wird durch alkoholische Silber- oder Quecksilberoxydlösung gelb gefällt; die Niederschläge sind äufserst zersetzlich. Der Quecksilberniederschlag $(C_{18}H_7Br_{11}N_3O_7)_2Hg + 6Hg(C_2H_3O_2)_2$ (mit Quecksilberacetat bereitet) ist hellgelb, krystallinisch. Er verpufft beim Erhitzen über 100°; Schwefelsäure macht daraus Essigsäure frei.

Von Bromwasser wird Bromdichromazin langsam in der Kälte angegriffen, rasch beim Erhitzen auf 100°. Es zerfällt hierbei quantitativ in Perbromaceton, NH_3, HBr und CO_2. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 34Br + 14H_2O = 3C_3Br_6O + 3NH_4Br + 9CO_2 + 24HBr$.

Bromdichroïnsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Bromdichromazin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 4H_2O = C_{18}H_7Br_{11}O_{11} + 3NH_3$ (WEIDEL, GRUBER). — Rhombische Tafeln (aus einer Mischung gleicher Theile absoluten Aethers und CS_2 oder Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Chloroform. Zersetzt sich schon unter 100°. Reagirt stark sauer. Dreibasische Säure. Chloracetyl ist ohne Wirkung auf Bromdichroïnsäure. Behandelt man Letztere mit Natriumamalgam, so entsteht ein Syrup, der beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ liefert. — Die Salze der Alkalien färben sich an der Luft rasch braun. — Das Blei- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge, die sich rasch, unter Abscheidung von Brommetall, zerlegen. — $Ca_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Mikroskopische Nadeln. Färbt sich an der Luft braungelb. — $Ba_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Hellgelb, krystallinisch, sehr hygroskopisch.

Chloramidophenole $C_6H_6ClNO = OH.C_6H_3Cl.NH_2$. 1. p-Chlor-o-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Chlor-o-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 193). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen.

2. o-Chlor-p-Amidophenol (OH : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Chlor-p-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *Z.* 1871, 339). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ bildet in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Dichloramidophenole $C_6H_5Cl_2NO = OH.C_6H_2Cl_2.NH_2$. 1. m-Dichlor-o-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus m-Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°) mit Zinn und Salzsäure (F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 189). — Schuppen. Zersetzt sich rasch. Das salzsaure Salz scheidet, auf Zusatz von $AgNO_3$, Chlorsilber und einen Silberspiegel ab. — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. HCl ausgefällt. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4$.

2. m-Dichlor-p-Amidophenol (OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 6). *Bildung.* Aus Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 125°) mit Zinn und Salzsäure (SEIFART, *A. Spl.* 7, 202). — Blättchen. Schmelzp.: 165—166°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°). — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Sublimirbar. Schmilzt nicht unter 230°. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr lange Nadeln. Wenig löslich in heifsem Alkohol, kaum in kaltem Wasser.

3. Dichlor-p-Amidophenol (identisch mit dem vorigen?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 895). $C_6H_4(NO)OH + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2).OH + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Sublimirbar, aber nicht destillirbar. Löslich in Alkalien und Säuren.

Methyläther $C_7H_7Cl_2NO = CH_3O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine auf 0° abgekühlte Lösung von p-Nitrophenol in Holzgeist (JÄGER). — Sehr lange, feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien.

Aethyläther $C_8H_9Cl_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°. Siedep.: 275°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verbindet sich mit Säuren (*J.*).

Trichloramidophenol $C_6H_4Cl_3NO = OH.C_6HCl_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit viel höchst conc. Salzsäure angerührtes, p-Amidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 437). — Liefert mit Salzsäure und Chlorkalklösung Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3\langle{NCl \atop O}$ (s. Chinon).

Ein **Trichloramidophenol** entsteht auch aus Chinonchlorimid $C_6H_4\langle{NCl \atop O}$ und conc. Salzsäure, in der Kälte (HIRSCH, *B.* 11, 1981; 13, 1907). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Sternen. Zersetzt sich bei 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, Aether. Geht durch Aethylnitrit in Trichlorphenol (Schmelzp.: 54—55°) über. — $C_6H_4Cl_3NO.HCl$. Blättchen. Geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Leicht löslich in verd. HCl. — $(C_6H_4Cl_3NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln.

Bromamidophenole $C_6H_6BrNO = OH.C_6H_3Br.NH_2$. 1. p-Brom-o-Amidophenol ($OH:NH_2:Br = 1:2:4$). Der **Methyläther** $CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$ entsteht aus p-Brom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1751). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 97—98°. — Das salzsaure Salz $C_7H_8BrNO.HCl$ krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in heißem Alkohol lösen.

2. o-Brom-p-Amidophenol. **Methyläther** $C_7H_8BrNO = C_6H_3Br(NH_2).OCH_3$. ($OCH_3:Br:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus dem Methyläther des o-Brom-p-Nitrophenols mit Zinn- und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 13, 838). — Flüssig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Dibromamidophenole $C_6H_5Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.NH_2$. 1. o-Amidodibromphenol ($OH:NH_2:Br:Br = 1:2:4:6$). Der **Methyläther** $C_6H_4Br_2NO.CH_3$ entsteht aus Dibrom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1750). — Er bildet ein in der Kälte erstarrendes Oel. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_7Br_2NO.HNO_3$. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 177°. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

2. p-Amidodibromphenol. Der **Methyläther** $C_7H_7Br_2NO = CH_3O.C_6H_2Br_2(NH_2)$ entsteht bei der Reduktion von Dibrom-p-Nitrophenolmethyläther (STÄDEL, DAMM, *B.* 11, 1750). — Feste Masse; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Salze: STÄDEL, DAMM, *B.* 13, 839. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln.

Amidonitrophenole $C_6H_6N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. β oder o-Nitro-o-Amidophenol ($NH_2:OH:NH_2 = 6:1:2$). *Bildung.* Aus β-Dinitrophenol und Schwefelammonium (STUCKENBERG, *A.* 205, 85). — Rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $(C_6H_6N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Feine, farblose Blättchen. In Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

2. α oder p-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrophenol mit Schwefelammonium (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 68). — *Darstellung*: STUCKENBERG, *A.* 205, 72. — Krystallisirt mit $1H_2O$ in orangefarbigen Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 80—90°; wasserfrei bei 142—143° (STUCKENBERG). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet nur saure Salze (L., G.). — $K.C_6H_5N_2O_3.C_6H_6N_2O_3$. Kleine, tiefrothe Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_6H_5N_2O_3.C_6H_6N_2O_3$. Gelbbrauner Niederschlag. Krystallisirt in Blättchen.

Methyläther (Nitranisidin) $C_7H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *Darstellung.* Aus Dinitranisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 301). — Granatrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Aether. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Prismatische Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_7H_8N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune Nadeln. — $C_7H_8N_2O_3.HBr$. — $C_7H_8N_2O_3.HNO_3$. — $(C_7H_8N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *Bildung.* Dinitrohydrazophenetol zerfällt bei längerem Erhitzen mit conc. Salzsäure in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol. $2{NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \atop NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5} + 2HCl = {N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5 \atop N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5} + 2C_6H_3(NO_2)(NH_2).OC_2H_5.HCl$ (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 327). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Sehr wenig löslich in Wasser, äußerst leicht in

Alkohol. Leitet man in die Lösung des salzsauren Salzes in absolutem Alkohol salpetrige Säure und erhitzt zum Kochen, so wird p-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ gebildet. — $C_8H_{10}N_2O_3.HCl$. Gelbe Prismen, schwer löslich in kalter conc. Salzsäure.

Nitrotrimethylamidophenol $C_9H_{12}N_2O_3 = (NO_2)C_6H_3\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitroamidophenol mit Jodmethyl und Kali (ganz wie bei Trimethylamidophenol) (GRIESS, *B.* 13, 647). — Glänzende, gelbe, stark bitter schmeckende Nadeln oder längliche Täfelchen. Schmilzt nicht bei 200°; verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser oder Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol. Starke Base, reagirt aber neutral. Wird aus seinen Salzen durch Kalilauge abgeschieden. — $C_9H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Säulen oder Prismen. — $(C_9H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.HJ + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

3. p-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Beim Kochen von nitrirtem m-Phenylendiamin mit Kalilauge (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). Identisch mit dem vorhergehenden Nitroamidophenol (?). — Gelbrothe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Basen.

4. p-Nitro-m-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Der **Methyläther** $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OCH_3$ entsteht aus (a-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 70°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Der Methyläther bildet braune Nadeln, die bei 129° schmelzen und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimiren. Durch Aethylnitrit wird er in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ übergeführt.

5. Benachbartes m-Nitro-o-Amidophenol ($OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Der **Methyläther** $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$ entsteht aus (v-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 118°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitranisol $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$.

Nitro-o-Acetanisid $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst o-Acetanisid $CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in dem 5fachen Volumen Eisessig und giebt dann das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitrosoäthylamidonitrophenetol $C_{10}H_{13}N_3O_4 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem o-Aethylamidophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5.HCl$ in absolutem Alkohol (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 354). — Gelbliche Säulen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen.

Dinitroamidophenole $C_6H_5N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* 1. **Dinitro-o-Acetanisid** $C_9H_9N_3O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. — *Darstellung.* Durch Eintragen von o-Acetanisid $CH_3.OC_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in rauchende Salpetersäure (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 243). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von Nitro-o-Acetanisid).

2. m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) ($OH:NH_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Eisenvitriol und Baryt (WÖHLER, *P.* 13, 448) oder besser mit Schwefelammonium (GIRARD, *A.* 88, 281; PUGH, *A.* 96, 83); bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Essigsäure und Eisen oder mit Zinnchlorür (GIRARD, *J.* 1855, 535). Aus α-Nitroamidophenol durch Nitriren (STUCKENBERG, *A.* 205, 75). — *Darstellung.* Man verdampft eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium, zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus und versetzt die Auszüge mit Essigsäure (LEA, *J.* 1861, 637; vrgl. PETERSEN, *Z.* 1868, 377). — Rothe Nadeln; monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 165° (GIRARD), 168—170° (STUCKENBERG). Löst sich ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$, leicht in warmem Wasser, Benzol, Eisessig, conc. HCl; ziemlich löslich in Alkohol, zerfließt in Anilin. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure entsteht (nach GIRARD) Pikrinsäure, was LEA bestreitet. Ersetzt man die NH_2-Gruppe durch Chlor, so entsteht o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 110°). Bei der Elimination der NH_2-Gruppe resultirt α-Dinitrophenol.

Salze: GIRARD. — $NH_4.C_6H_4N_3O_5$. Dunkel-orangerothe, rhomboëdrische Tafeln. — $K.\bar{A}$. Rothe, rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelblichgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Säuren: PETERSEN, *Z.* 1868, 378. — $C_6H_5N_3O_5.HCl$. Rothbraune Nadeln. Verliert einen Theil der Salzsäure beim Liegen an der Luft. Verliert alle Säure bei 80°. — $(C_6H_5N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther (Dinitroanisidin) $C_7H_7N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)$. *Bildung.*

Aus Trinitroanisol $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren, den Salzen wird aber durch Wasser die Säure entzogen.

Uramidodinitrophenol $C_7H_6N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CO.NH_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Pikraminsäure in gleich viel geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 1). $(OH)C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + OH.C_6H_2(NO_2).NH.(CO.NH_2)$. Man löst das Produkt in verd. NH_3 und fällt die Lösung mit Salzsäure. — Hellgelbe, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Verpufft schwach beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochenden Wasser. — Die Salze sind schwer löslich. — $Ba(C_7H_5N_4O_6)_2$ (bei 135°). Blutrothe Nadeln. — Ag.Ā. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Amidouramidonitrophenol $C_7H_8N_4O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).NH(CO.NH_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Uramidodinitrophenol mit Schwefelammonium (GRIESS). — Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, noch schwerer in Aether. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Verbindet sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Die Verbindungen mit Basen zersetzen sich nicht beim Kochen mit Wasser; jene mit Säuren aber sehr rasch. — $Ba(C_7H_7N_4O_4)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Stahlblaue Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_7H_8N_4O_4.HCl$. Schmutzigweise, schmale Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_4Cl und

Amidocarboxamidonitrophenol $C_7H_5N_3O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Aether. — $Ba(C_7H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $C_7H_5N_3O_4.HCl + H_2O$. Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Säure.

Diamidocarboxamidophenol $C_7H_7N_3O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Aus Amidocarboxamidonitrophenol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS). — Graue Nadeln. Bräunt sich im feuchten Zustande an der Luft. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser und noch weniger in Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Löst sich zwar auch in Kali oder Baryt, wird aber aus diesen Lösungen durch CO_2 ausgefällt. — $C_7H_7N_3O_2.HCl$. Blättchen. Färbt sich im feuchten Zustande rasch braun.

Chlornitroamidophenol $C_6H_5ClN_2O_3 = OH.C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2)$ $(OH:Cl:NO_2:NH_2 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°) mit Schwefelammonium (GRIESS, *A.* 109, 291; FAUST, *Z.* 1871, 339; FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 315). — Messinggelbe haarfeine Nadeln (aus Wasser). Hält $1H_2O$, das bei 100° entweicht, wobei sich die Säure scharlachroth färbt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in o-Chlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 110°) über. — $NH_4.C_6H_4ClN_2O_3$. Gelbrothe Krystalle (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine schwarze Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Rothbrauner Niederschlag (G.). — $C_6H_5ClN_2O_3.HCl$. Kurze, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Färbt die Haut intensiv braun (F.). — $(C_6H_5ClN_2O_3)_2.H_2SO_4$. Gelbliche, glänzende Blätter.

Azoxyphenol $\begin{matrix} OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N \end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Der **Aethyläther** (Azoxyphenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_3 = (C_2H_5.O.C_6H_4N)_2O$ entsteht, neben o-Azophenetol, beim Eintragen von Natriumamalgam in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ in 7 Thle. Alkohol, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch erstarrt (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 200). Man fällt mit Wasser und behandelt den abfiltrirten Niederschlag mit conc. HCl, worin sich nur Azophenetol löst. — Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 102°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trinitroazoxyphenetol $C_{16}H_{15}N_5O_9 = \begin{matrix} C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.N \\ C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N \end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Azophenetol in rauchender Salpetersäure entstehen, neben etwas Dinitrophenetol $C_6H_3(NO_2)_2.OC_2H_5$, zwei isomere Trinitroazoxyphenetole. Durch Auskochen mit Wasser entzieht man dem Reaktionsprodukt das Dinitrophenetol; siedender Alkohol nimmt dann aus dem Rückstande nur α-Trinitroazoxyphenetol auf (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 334).

α-Trinitroazoxyphenetol. Lange, schwefelgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig.

β-Trinitroazoxyphenetol ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenetol. — Sehr feine, hellgelbe Nadeln, Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heifsem Essigäther. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Rauchende Salzsäure wirkt selbst bei 200° nicht.

Azophenole $C_{12}H_{10}N_2O_2 = \frac{OH.C_6H_4.N}{OH.C_6H_4.N}$. 1. o-Azophenol. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrophenol in die 4—5fache Menge, mit wenig Wasser geschmolzenen, Aetzkalis (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 344). Man erhitzt, bis die Masse dunkelgrün-metallglänzend wird, löst dann in wenig Wasser, übersättigt mit verd. H_2SO_4 und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird hierauf getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 171°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in 300 Thln. kaltem Alkohol. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. — $C_{12}H_8N_2O_2.Pb$. Rother Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen).

Aethyläther (o-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2O_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenoläthyläther und Natriumamalgam (s. o-Azoxyphenetol). — *Darstellung.* Wie die p-Verbindung (HEPP). — Lange, granatrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in kalter conc. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Tetrabromazophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Dunkelgelbe, metallglänzende Nadeln.

2. p-Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrosophenol (JAEGER, *B.* 8, 1499) oder von p-Nitrophenol (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 340) mit Kali. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von p-Diazophenolnitrat mit Phenolkalium $OH.C_6H_4N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = C_{12}H_8N_2(OH)_2 + KNO_3$ (WESELSKY, BENEDIKT). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. p-Nitrophenol mit 5 Thln. Aetzkali und etwas Wasser, bis die Masse braunviolett wird. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und löst das gefällte p-Azophenol in Aether. Zur Reinigung wird es — nach dem Verdunsten des Aethers — in ganz verdünnter Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch CO_2 gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (WESELSKY, BENEDIKT). — Hellbraune, trikline Krystalle. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei etwa 204° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. — $C_{12}H_8N_2O_2.Ba + 4H_2O$. Gelbe Krystallkörner (W., B.).

Aethyläther (p-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2O_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des p-Azophenols und C_2H_5J oder aus p-Nitrophenetol und alkoholischem Kali (HEPP) oder mit (5procentigem) Natriumamalgam (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 199; ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320 u. 333). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. Nitrophenetol in 15 Thln. Alkohol (90%) und 3 Thln. Aetzkali trägt man Zinkstaub in kleinen Portionen ein und kocht. Aus dem heifsen Filtrat krystallisirt reines Azophenetol aus (HEPP, *B.* 8, 1652). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 157° (H.), 160° (SCH., M.). Siedet nicht unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht in $CHCl_3$, Aether. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen, zerfällt aber mit Salzsäure bei 180° in Chloräthyl und p-Azophenol. Bei 130° entsteht mit Salzsäure p-Amidochlorphenol (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 313). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (s-)m-Dinitrophenoläthyläther und 2 isomere Trinitroazoxyphenetole.

Tetrabrom-p-Azophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Nicht unzersetzt löslich in Kalilauge.

Dinitro-o-Azophenetol $C_{16}H_{16}N_4O_6 = \frac{C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N}{C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N}$. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Azophenetol in kalte rauchende Salpetersäure entstehen 2 isomere Dinitroderivate von ungleicher Löslichkeit in Alkohol. Das Hauptprodukt ist die in kochendem Alkohol unlösliche p-Modifikation (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320).

α-Dinitroazophenetol. Hellrothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°.

p-Dinitroazophenetol. Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 150 Thln. kochendem Chloroform und in 180 Thln. kochendem Benzol.

o-Hydrazophenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = \frac{C_2H_5O.C_6H_4.NH}{C_2H_5O.C_6H_4.NH}$. *Bildung.* Aus o-Azophenetol mit alkoholischem Schwefelammonium (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 202). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 89°. Geht beim Destilliren in o-Azophenetol über. Hält sich im trocknen Zustande. Die Lösungen oxydiren sich bald an der Luft. Leitet man durch eine heiſse Lösung längere Zeit Luft, so wird alles Hydrazophenetol zu Azophenetol oxydirt. Beim Uebergieſsen mit conc. Salzsäure geht Hydrazophenetol in salzsaures o-Diamidodiphenetol $\frac{C_6H_3(NH_2).OC_2H_5}{C_6H_3(NH_2).OC_2H_5}$ über [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$].

Dinitrohydrazophenetol $C_{16}H_{18}N_4O_6$. *Bildung* und *Darstellung.* Man suspendirt p-Dinitroazophenetol in gesättigtem, alkoholischem Ammoniak und leitet, unter Erwärmen, H_2S ein (ANDREAE). — Schwefelgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und CS_2 (Trennung vom beigemengten Schwefel), ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol; leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aether. Spaltet sich beim Erwärmen mit conc. Salzsäure langsam in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol.

Diazophenole $OH.C_6H_4N_2.OH$. Beim Behandeln von Amidophenolen, in alkoholischer oder ätherischer Lösung, mit salpetriger Säure entstehen Diazophenole. Die p-Verbindung wird sogar beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Phenollösung erhalten. Man kennt bis jetzt nur Salze der Diazophenole, aber nicht die freien Diazophenole. — Das Verhalten der Diazophenole ist jenem der Diazoderivate des Anilins analog. HJ zerlegt sie schon in der Kälte unter Entbindung von Stickstoff und Bildung von Jodphenol. Beim Kochen mit Alkohol wird das entsprechende Phenol regenerirt. $C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N + C_2H_6.OH = C_6H_3(NO_2)_2(OH) + N_2 + C_2H_4O$. — Erhitzt man Diazophenolchlorid mit Mercaptan auf 170°, so wird ebenfalls Phenol regenerirt. $C_6H_4(OH).N_2Cl + 2C_2H_5.SH = C_6H_5(OH) + N_2 + HCl + (C_2H_5)_2S_2$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). — Wirkt salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung eines substituirten Amidophenols, so entstehen stets Anhydride der freien, substituirten Diazophenole. $OH.C_6H_3(NO_2).NH_2 + HNO_2 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{O}\rangle N + 2H_2O$. Da eine solche Anhydridbildung bei einem Aether eines Amidophenols nicht möglich ist, so verhalten sich die Letzteren gegen salpetrige Säure wie etwa das Anilin, d. h. es entstehen Salze der Diazophenoläther. $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3 + HNO_2 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N_2.NO_3 + 2H_2O$.

Diazoamidoderivate der freien Phenole sind nicht bekannt; es lassen sich solche nur aus den Aethern der Amidophenole darstellen

1. o-Diazophenol $OH.C_6H_4N_2.OH$. *Bildung.* Man übergieſst salzsaures o-Amidophenol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist. Man kühlt mit Eiswasser und fällt durch Aether salzsaures Diazophenol $OH.C_6H_4N_2.Cl$ (SCHMITT, *B.* 1, 67). — Rhomboëder, in Alkohol viel leichter löslich als das p-Derivat. Enthält Krystallwasser. Beim Kochen mit HJ entsteht Jodphenol. Beim Glühen des Platindoppelsalzes $(OH.C_6H_4N_2Cl)_2.PtCl_4$ erhält man o-Chlorphenol.

2. p-Diazophenol. *Bildung.* Diazophenolchlorid entsteht aus salzsaurem p-Amidophenol und Aethylnitrit (SCHMITT). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Phenol (1 Thl. C_6H_6O und 5 Thle. Aether) (WESELSKY, *B.* 8, 98), oder von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 894) fällt Diazophenolnitrat nieder. — Beim Kochen von Diazophenolchlorid mit conc. HCl oder einer wässrigen Lösung des Sulfates mit 10—15% conc. H_2SO_4 wird Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ gebildet (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). p-Diazophenolchlorid giebt mit Jodwasserstoffsäure p-Jodphenol. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Diazophenol mit Mercaptan, im Rohr, entsteht Aethyldisulfid: $C_6H_4(OH)N_2Cl + 2C_2H_5.SH = C_6H_5(OH) + N_2 + (C_2H_5)_2S_2 + HCl$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). — $C_6H_4(OH)N_2.Cl$. Lange Nadeln, in Alkohol schwer löslich (S.). — $(C_6H_5ON_2.Cl)_2.PtCl_4$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2,45 Thle. Salz (*B.* 9, 1160). — $OH.C_6H_4N_2.NO_3$. Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr explosiv (W.), — $OH.C_6H_4N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Aus dem Nitrat durch Zusatz von verd. H_2SO_4, Alkohol und dann Aether. — Krystalle; nicht explosiv (W.).

Methyläther (p-Diazoanisol) $C_7H_8N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2.OH$. *Bildung.* Die Salze des Diazoanisols entstehen beim Einleiten salpetriger Säure in die mit Wasser angerührten Salze des p-Anisidins $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009). Sie sind sehr beständig und lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Erhitzt man sie mit Wasser im Rohr auf 140°, so wird Hydrochinon gebildet. — $CH_3O.C_6H_4N_2.NO_3$. — $CH_3O.C_6H_4N_2.HSO_4$.

Aethylätherchlorid $C_8H_9N_2OCl = C_2H_5O.C_6H_4.N_2.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer Lösung von salzsaurem p-Amidophenoläthyläther in absolutem Alkohol mit N_2O_3 (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 461). — Gelbliche, zerfliefsliche Nadeln. — $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$. Feine, lange Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Wasser Hydrochinonäthyläther.

Diazodichlorphenol $C_6H_2Cl_2\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-o-Amidophenol mit salpetriger Säure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Gelbbraunes, flockiges Pulver. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Diazonitrophenol $C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von p-Nitro-o-Amidophenol (GRIESS, *A.* 113, 212). — Bräunlichgelbe, körnige Masse. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, kaum löslich in Aether. Leicht löslich in kalter Salz- oder Schwefelsäure. Explodirt äufserst heftig bei 100°.

Methyläther (Diazonitroanisol) $C_7H_7N_3O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2.OH$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Nitroanisidin $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3$ mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 459). Es krystallisirt in Blättchen. — $[CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2Cl]_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. — $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2Br_3$. Gelbe Blättchen.

Diazonitroanisolimid $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_3$. Gelbe Nadeln (GRIESS).

Diazodinitrophenol $C_6H_2N_4O_5 = C_6H_2(NO_2)_2\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol (GRIESS, *A.* 113, 205). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Explodirt heftig beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sehr beständig gegen starke Säuren. Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Potasche in Dinitrophenol über.

Diazochlornitrophenol $C_6H_2ClN_3O_3 = C_6H_2Cl(NO_2)\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Chlornitroamidophenol (GRIESS, *A.* 113, 215). — Grofse braunrothe Säulen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Löst sich unzersetzt in conc. Säuren. Verpufft lebhaft oberhalb 100°.

Diazoamidonitroanisol $C_{14}H_{13}N_5O_6 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N:N.NH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitroanisidin (GRIESS, *A.* 121, 278). — Mikroskopische, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Oxyazobenzol (Phenolazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenolbidiazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O$, wenn eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat einige Zeit mit $BaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *A.* 137, 84). $2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + N_2 + 2HNO_3$. Beim Schmelzen von azobenzolsulfonsaurem Kalium mit 2 Thln. Aetzkali (GRIESS, *A.* 154, 211). Beim Vermischen der Lösungen von Diazobenzolnitrat mit Kaliumphenylat (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 234). $C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = KNO_3 + C_6H_5N_2.OC_6H_5[= C_6H_5N_2.C_6H_4(OH)]$. (Es tritt sofort eine Umlagerung des zunächst gebildeten Körpers $C_6H_5N_2.OC_6H_5$ ein.) Entsteht, neben Azophenin, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1027). $C_6H_4(NO)(OH) + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{10}N_2O + H_2O$. Beim Erwärmen von Azoxybenzol mit Vitriolöl (WALLACH, BELLI, *B.* 13, 525). — *Darstellung.* Zur Lösung von 30 g KNO_2 in 4 Liter Wasser setzt man 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, gelöst in 2 Litern Wasser. Man filtrirt nach 24 Stunden und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit verd. Ammoniak (MAZZARA, *J.* 1879, 465).

Orangefarbene, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (KIMICH); 152—154° (WALLACH, BELLI). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Verbindet sich mit Basen, zerlegt aber nicht kohlensaure Salze. Löst sich in NH_3, Potasche u. s. w. Wird von Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt TCHIRWINSKY, *B.* 6, 560). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{12}H_{10}N_2OCl_2$ (?) (s. Oxyazoxybenzol). — $Ag.C_{12}H_9N_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Verpufft bei 100° (GRIESS). — Das Bleisalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Oxyazobenzol mit Bleiessig entsteht.

Beim Erwärmen von Oxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht eine Base **Oxhydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ (?), die aus Wasser

in schmalen Blättchen krystallisirt, in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch blau färbt (GRIESS, *A.* 154, 212).

p-Azophenol-m-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$(OH: N:N:$SO_3H$ = 4:1:1[1]:3[1]). *Bildung.* Durch Vermischen von m-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ mit einer alkoholischen Phenollösung (GRIESS, *B.* 11, 2193). — Fünfseitige, lange, schmale, violettschimmernde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (in der Wärme nicht viel mehr wie in der Kälte), unlöslich in Aether. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in p-Amidophenol und m-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Lange Nadeln.

p-Azophenol-p-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$(OH: N:N:$SO_3H$ = 4:1:1[1]:4[1]). *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxyazobenzol $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (TSCHIRWINSKY, Ж. 5, 217). Beim Eintragen von (1 Mol.) p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ in eine Lösung von (1 Mol.) Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge. Nach einigem Stehen erwärmt man und übersättigt dann mit Essigsäure, wodurch das Monokaliumsalz gefällt wird (GRIESS, *B.* 11, 2192). — Gelbrothe Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol; fast unlöslich in Aether und Salzsäure. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in p-Amidophenol und p-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem (GR.). — $Mg(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (T.). — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen (T.); krystallisirt mit $5H_2O$ in rothgelben Täfelchen. Schwer löslich in kochendem Wasser (G.); — $Ba.C_{12}H_8N_2SO_4$. Orangefarbener Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser (G.). — $Cu(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Gleicht dem Magnesiumsalz; in Wasser ziemlich löslich (T.).

o-Nitro-p-Azophenol-p-Benzolsulfonsäure $C_{12}H_9N_3SO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).N:N.C_6H_4(SO_3H)$ (OH : NO_2 : N : N : SO_3H = 4:3:1:1[1]:4[1]). *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und o-Nitrophenol (GRIESS). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Die trockne Säure verpufft stark beim Erhitzen.

Trinitrophenolazobenzol $C_{12}H_7N_5O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung mit Diazobenzolnitrat (STEBBINS, *B.* 13, 43). — Lange, braune, prismatische Nadeln. Sehr explosiv. Zersetzt sich bei 70°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol.

Oxyazoxybenzol (?). $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5N\overset{O}{\frown}N.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Erwärmt man Oxyazobenzol mit PCl_5 auf 100°, so entsteht ein rothbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel ($C_{12}H_{10}N_2O.Cl_2$?), das man mit Wasser behandelt (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 235). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Phenolbidiazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:N.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol, beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit $BaCO_3$, in der Kälte (GRIESS, *A.* 137, 86). $3C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2 + 3HNO_3$. Man trennt es vom Oxyazobenzol durch kaltem Alkohol, worin sich nur Oxyazobenzol löst. — Aus Diazobenzolnitrat und einer Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge (GRIESS, *B.* 9, 628). $C_{12}H_9KN_2O + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_{18}H_{14}N_4O + KNO_3$. — Gelb- oder rothbraune, metallischglänzende Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. Kalilauge, aber sehr schwer in NH_3 und gar nicht löslich in kohlensauren Alkalien.

Azophenin $C_{36}H_{29}N_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol und einem dritten Körper, beim Erwärmen von 1 Thl. p-Nitrosophenol mit 3 Thln. Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). $2C_6H_4(NO)(OH) + 4C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3H_2O$. Man giefst das Produkt in Wasser und behandelt den Niederschlag mit verd. NH_3, wodurch nur Oxyazobenzol in Lösung geht. Den unlöslichen Rückstand wäscht man mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol (wodurch der dritte Körper entfernt wird), hierauf mit wenig Benzol und krystallisirt endlich aus Toluol oder Xylol um. — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien. Löslich in Chloroform. Löst sich in kalter conc. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Wird von Zinn und Salzsäure in eine Base übergeführt.

Phenolazotoluol $C_{13}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Azo-p-Toluolphenin und einem dritten Körper, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat (KIMICH, *B.* 8, 1030). Nur das erstere Einwirkungsprodukt ist in verd. NH_3 löslich. — Orangerothe, monokline Prismen, mit blauem Oberflächenglanz. Schmelzp.: 151°. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und

Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von orange glänzenden Nadeln.

Azo-p-Toluolphenin $C_{40}H_{37}N_5O$. *Bildung.* Aus Nitrosophenol und p-Toluidinacetat (s. Phenolazotoluol). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 249—250°.

Phenoldiazobenzoldiazotoluol $C_{19}H_{16}N_4O = OH.C_6H_3\langle{N_2.C_6H_5 \atop N_2.C_6H_4(CH_3)}$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kali (GRIESS, *B.* 9, 628). — Kleine, braungelbe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Dinitroamidophenolazoxylol $C_{14}H_{13}N_5O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).N_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht durch Vermischen von Diazoxylolchlorid mit einer alkalischen Lösung von Dinitroamidophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 242). — Die freie Säure bildet ein braunrothes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenolfarbstoff $C_{18}H_{15}NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltiger conc. Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 247). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Phenol mit conc. H_2SO_4 (BAEYER, CARO, *B.* 7, 966). $3C_6H_6O + HNO_2 = C_{18}H_{15}NO_3 + 2H_2O$. — Braunes Pulver, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit königsblauer Farbe (LIEBERMANN, *B.* 7, 1099).

2. Kresole $C_7H_8O = OH.C_6H_4.CH_3$. Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlentheer und werden als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenol gewonnen (SCHOTTEN, TIEMANN, *B.* 11, 783; vrgl. FAIRLIE, *A.* 92, 319). Sie sind ebenfalls im Fichtenholztheer (DUCLOS, *A.* 109, 136) und im Buchenholztheer (MARASSE, *A.* 152, 64) nachgewiesen worden. Bei ihren einander ziemlich nahe liegenden Siedepunkten ist eine Trennung derselben durch Fraktionniren nicht ausführbar. Das rohe Steinkohlenkresol eignet sich daher nur zur Darstellung vereinzelter Kresolderivate. Es ist flüssig, während o- und p-Kresol krystallisiren. — Trennung des Phenols von den Kresolen: s. S. 1003.

Um die einzelnen Kresole rein zu erhalten, zerlegt man die isomeren Toluidine mit salpetriger Säure oder man erhitzt die Toluolsulfonsäuren mit Aetzkali. Am besten ist es, von den Toluidinen auszugehen. Man löst 15 Thle. Toluidin in 500 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,8), giebt die theoretische Menge (etwa 12 Thle.) Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu und erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf. Das Kresol wird im Dampfstrome abdestillirt, das Destillat in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt endlich das Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrome (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 768; IHLE, *J. pr.* (2) 14, 451).

1. **o-Kresol.** *Vorkommen.* An Schwefelsäure gebunden im Pferdeharn (BAUMANN). — *Bildung.* Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erhitzen von p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Salzsäure oder von m-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Kalk. Beim Behandeln von Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ mit P_2O_5 (KEKULÉ, *B.* 7, 1006). Bei der Fäulniss von Pferdeleber (?) neben grösseren Mengen von p-Kresol (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149, 252). — *Darstellung.* Aus o-Toluidin und salpetriger Säure. — Krystalle. Schmelzp.: 30° (TIEMANN, SCHOTTEN; IHLE); 31—31,5° (KEKULÉ). Siedep.: 188°. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure (BARTH, *A.* 154, 360). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Di- und Trichlortoluchinon (SOUTHWORTH, *A.* 168, 273). — o-Kresol, einem Hunde eingegeben, geht gröſstentheils als Kresolschwefelsäure und daneben zum Theil als Hydrotoluchinonschwefelsäure in den Harn über (BAUMANN, *H.* 3, 253; PREUSSE, *H.* 5, 59).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 180—181°; spec. Gew. = 0,97123 bei 5° (STAEDEL, *B.* 14, 898). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei 0°: Dinitro-o-Kresol (Schmelzp.: 82°), Nitrokresoläthyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (Schmelzp.: 71°) und Dinitrokresoläthyläther.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (STAEDEL, *B.* 14, 898).

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Kresol, KHO und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 699). — Flüssig. Siedep.: 235—237°.

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = OH.C_6H_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 82°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ungemein leicht in CS_2 und Aether.

Bromkresol $C_7H_7BrO = OH.C_6H_3Br.CH_3$. *Bildung.* Aus gebromtem o-Toluidin $CH_3.C_6H_3Br(NH_2)$ und salpetriger Säure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 165). — Goldglänzende

Nadeln. Schmelzp.: 88,5°. Fast unlöslich in Wasser, doch wird die wässrige Lösung durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $K.C_7H_8BrO + H_2O$. Rothe Schuppen.

Nitrokresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. 1. (v-)m-Nitrokresol ($CH_3:OH:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Nitrokresol, beim Eintropfen einer Lösung von 2 Thln. o-Kresol in 2 Thln. Eisessig in ein kaltgehaltenes Gemisch von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 6 Thln. Eisessig (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 568). Man fällt mit Wasser, destillirt das gefällte Oel mit Wasser und trennt durch Abkühlen das feste (v-)m-Nitrokresol vom flüssigen (a-)m-Nitrokresol. — Lange, gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz bildet granatrothe, rhombische Tafeln.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. des Kaliumsalzes und 2 Thln. CH_3J ohne Zusatz von Holzgeist. — Flüssig.

2. (a-)m-Nitrokresol ($CH_3:OH:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung und Darstellung.* Siehe (v-)m-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER). — Flüssig. Siedep.: 226—230°.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.(CH_3:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Aus (a-)m-Nitro-o-Toluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$) durch Behandeln mit HNO_2 und dann mit HNO_3 (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von (a-)o-Kresol-m-Sulfonsäure mit verd. Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,36 und 2—3 Vol. Wasser) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,8°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Färbt stark gelb.

$K.\bar{A} + 1H_2O(?)$. Kleine gelbe, tafelartige Nadeln. Findet sich im käuflichen Saffransurrogat (PICCARD, *B.* 8, 685). Dieses besteht aus den Kaliumsalzen von Dinitro-p-Kresol und Dinitro-o-Kresol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zunächst dunkelrothe Nadeln des Kaliumsalzes von Dinitro-p-Kresol. Später folgen gelbe Nadeln des anderen Salzes. Zur Trennung fällt man eine heiße, verdünnte Lösung des Gemenges mit $BaCl_2$. Dadurch fällt das Baryumsalz von Dinitro-p-Kresol aus. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemisch beider Salze, gelöst bleibt fast nur Dinitro-o-Kresol. Man führt es in das Kaliumsalz über und krystallisirt dieses um. — Das Baryumsalz ist goldgelb und viel löslicher als das Baryumsalz des Dinitro-p-Kresols (P.); es bildet orangerothe Prismen (N., W.). — Das Silbersalz ist orangegelb.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Nitriren von o-Kresoläthyläther (STAEDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 51°.

Amidokresol $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. 1. (v-)m-Amidokresol ($CH_3:OH:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Anhydrobase.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. Flüssig. Siedep.: 223°.

2. (a)m-Amidokresol ($CH_3:OH:NH_2 = 1:2:5$).

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. *Darstellung.* Aus (a-)m-Nitrokresolmethyläther mit Sn und HCl (HOFMANN, MILLER). — Krystalle. Schmelzp.: 52—53°.

2. **m-Kresol.** *Bildung.* Thymol zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 in Propylen und Phosphorsäureester des m-Kresols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH = C_3H_6 + C_6H_4(CH_3).OH$. Beim Destilliren von m-oxyuvitinsaurem Baryum mit Baryt oder Kalk (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886). $C_9H_8O_5 = 2CO_2 + C_7H_8O$. — *Darstellung.* Man erwärmt 10—12 Stunden lang 100 g Thymol mit 50 g P_2O_5 (SOUTHWORTH, *A.* 168, 268), trägt dann die syrupdicke Masse in 115—120 g geschmolzenen Alkalis ein. Man erhält das Ganze 5—10 Minuten lang im Schmelzen, löst dann in Wasser und entfernt die Ester durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und das freie Kresol in Aether aufgenommen (ENGELHARDT, LATSCHINOW; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 769).

Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 201° (O., P.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure (BARTH, *A.* 154, 361). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ (SOUTHWORTH).

Methyläther $CH_3O.C_7H_7$. Siedep.: 175—176°. Wird von $KMnO_4$ zu Methoxylbenzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF).

Aethyläther $C_2H_5O.C_7H_7$. Siedep.: 191—192° (OPPENHEIM, PFAFF).

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Kresol, KOH und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Flüssig. Siedep.: 245—247°.

p-Chlor-m-Kresolmethyläther $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_3Cl.CH_3(CH_3:OCH_3:Cl = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Kreosol $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ und PCl_5 (BIECHELE, *A.* 151, 115). — Flüssig. Siedep.: 185°. Spec. Gew. = 1,028. Giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von AgCl. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O = OH.C_6HCl_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von

rohem Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$, neben Propylen und einem bei 365° siedendem Oel (LALLEMAND, *J.* 1856, 620). — Krystalle. Schmelzp.: 96°. Siedep.: 270°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Tetrachlorkresol $C_7H_4Cl_4O_2 = OH.C_6Cl_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von reinem Pentachlorthymol (LALLEMAND). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

Nitrosokresol $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_3(NO).CH_3(CH_3 : OH : NO = 1:3:[4 (6?)]$. *Bildung.* Nitrosodimethyl-m-Toluidin zerfällt beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) in Dimethylamin und Nitrosokresol (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1799). — Kleine Nadeln (aus Wasser oder Benzol), dicke Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 145—150°. Etwas löslich in heißem Wasser; leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Aether. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Geht beim Behandeln mit Eisessig und etwas Salpetersäure in bei 106° schmelzende Nadeln (Trinitrokresol?) über.

Acetat $C_9H_9NO_3 = C_7H_6(C_2H_3O)NO_2$ *Bildung.* Aus Nitrosokresol und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Prismen. Schmelzp.: 92°.

Trinitro-m-Kresol $C_7H_5N_3O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.CH_3(CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:2:4:6)$. *Bildung.* Beim Nitriren von rohem Kresol (DUCLOS, *A.* 109, 141) oder von m-Kresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). Beim Erhitzen von Nitrococcussäure mit Wasser auf 180° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 101). $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_5(NO_2)_3O + CO_2$. Beim Behandeln von m-Oxyuvitinsäure mit Salpeterschwefelsäure (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094). — *Darstellung.* Man löst Kresol in 3 Thln. conc. H_2SO_4, lässt einige Tage in der Wärme stehen, bis die Lösung beim Verdünnen mit Wasser, nicht mehr freies Kresol abscheidet. Dann giebt man Wasser zur Lösung, wenig rohe Salpetersäure und erhitzt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so giebt man mehr Salpetersäure hinzu und verdampft. Den Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, um Oxalsäure und Pikrinsäure zu entfernen, und krystallisirt endlich wiederholt aus Alkohol um (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 16[illegible]).

Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106° (L., D.). Löst sich in 449 Thln. Wasser bei 20° und in 123 Thln. kochendem Wasser (DUCLOS). Leicht löslich in Alkohol. — Salze: DUCLOS. — $NH_4.C_7H_4N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — K.Ā. Gelbe Nadeln (L., D.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_4N_3O_7)Pb(OH)$. Gelbe, mikroskopische Nadeln.

Dinitroamidokresol $C_7H_7N_3O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Trinitrokresol und alkoholischem Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* 128, 166). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 104); 156° (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094); zersetzt sich nur wenige Grade höher. Wenig löslich in siedendem Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. — Die Salze sind meist wenig löslich. Charakteristisch ist das Magnesiumsalz. Es krystallisirt aus heißem Wasser in zolllangen Spießen.

Dinitrodiazoamidodinitrokresol $C_{14}H_{11}N_7O_{14} = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH).N_2.NH.C_6H(NO_2)_2(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Dinitroamidokresol und Aethylnitrit (OPPENHEIM, EMMERLING). — Goldgelbe Blättchen. Explodirt heftig gegen 160°.

Kresylpurpursäure $C_9H_7N_5O_6$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz beim Versetzen einer Lösung von käuflichem trinitrokresolsaurem Ammoniak mit Cyankaliumlösung in der Wärme. Gleichzeitig entsteht ein dunkelvioletter bis schwarzblauer, in Wasser viel schwerer löslicher Körper (SOMMARUGA, *Z.* 1870, 657). — Die freie Kresylpurpursäure lässt sich nicht isoliren. — $NH_4.C_9H_6N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Undeutliche, dunkelbraune Krystalle. — $K.C_9H_6N_5O_6$ (bei 100°). Purpurrothe Krystalle. — $Ca.Ā_2$. Kleine, dunkle Krystalle. — $Ba.Ā_2$ (bei 100°). Hell rothbrauner Niederschlag.

3. **p-Kresol.** *Vorkommen.* Als Kresolschwefelsäure im Pferdeharn (BAUMANN, *B.* [illegible] 1389); im Kuhharn (=Taurylsäure. STÄDELER, *A.* 77, 18). Im Menschenharn bei gewissen Krankheiten (Scarlatina, Erysipelas...) (BRIEGER, *H.* 4, 204). — *Bildung.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (OUDEMANS, *A.* 170, 25[illegible]). Beim Glühen von p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ mit Kalk (SALKOWSKI, *B.* 12, 14[illegible]). Aus p-Toluidin und salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 458; KÖRNER, *Z.* 1868, 32[illegible]). Aus Toluolsulfonsäure und Kali (WÜRTZ, *A.* 144, 139 und 156, 258; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 618). — Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149). Bei der Fäulniss von Tyrosin (WEYL, *H.* 3, 31[illegible]), der Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure (BAUMANN, *H.* 4, 304). — Prismen. Schmelzp.: 36° (BARTH, *A.* 154, 358). Siedep.: 198° (IHLE). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali entsteht

p-Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ (BARTH). Giebt mit Salzsäure und $KClO_3$ kein gechlortes Chinon (Unterschied von m- und o-Kresol. SOUTHWORTH, *A.* 168, 271). p-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zum grössten Theil, im Harn, als kresolschwefelsaures Alkali (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 247), zum kleineren als p-Oxybenzoësäure (BAUMANN, *H.* 3, 251; PREUSSE, *H.* 5, 58) ausgeschieden.

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.OC_7H_7$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, KÖRNER, *J.* 1872, 387). — Flüssig. Siedep.: 174°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure (KÖRNER, *Z.* 1868, 326).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5.OC_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 186—188° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619). Spec. Gew. = 0,8744 bei 0° (FUCHS, *B.* 2, 624). Giebt beim Behandeln mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ p-Aethoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und $C_2H_4.Br_2$ (FUCHS). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°; Siedep.: 297°. Wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

Kresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = (C_7H_7)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Kresol und PCl_5 (WOLKOW, *Z.* 1870, 322). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 67—69°.

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und Chloracetyl (FUCHS, *B.* 2, 626). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—211°.

p-Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3C_6H_4O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Kresol, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp. 135—136°. — $Ag.C_9H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Kresol, Aetzkali und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Dünne, gelbe Flüssigkeit. Siedep.: 245°. Bleibt beim Erwärmen mit Alkalien unverändert.

Tetrabrom-p-Kresol (Tribromkresolbrom) $C_7H_4Br_4O = CH_3.C_6HBr_3.OBr$. *Bildung.* Beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser (BAUMANN, BRIEGER, *B.* 12, 804). — Kleine Blättchen, die bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzen. Sehr unbeständig. Zersetzt sich beim Stehen unter Wasser in CO_2 und Tribromphenol.

m-Nitro-p-Kresol $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2)CH_3(CH_3:NO_2:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Kochen von nitrirtem p-Acettoluid mit starker Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 537). Beim Nitriren von p-Kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 452), neben Essigsäure und Propionsäure (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573). — Gelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 33,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — $Na.C_7H_6NO_3$. Dunkelrothe Nadeln. — Das Bleisalz ist ein orangegelber Niederschlag. — Ag.Ā. Ziegelrother Niederschlag.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3.C_7H_6NO_3$. Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 274° (WAGNER, *B.* 7, 1273). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitro-p-Kresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3(CH_3:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 207) oder auf Amidotoluylsäure $C_8H_7(NH_2)O_2$ (Schmelzp.: 167°) (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 183). Beim Kochen von zweifach-nitrirtem p-Toluidin mit Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 536). Beim Nitriren von Kresolsulfonsäure (ARMSTRONG, FIELD, *B.* 6, 974). Beim Erhitzen von p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 83,5° (WAGNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Die Constitution dieses Dinitrokresols ergiebt sich aus der Constitution des correspondirenden Dinitrotoluidins und aus dem Verhalten vom Reduktionsprodukt des Aethyläthers (s. d.).

$K.C_7H_5N_2O_5$. Rothe Nadeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,43—1,52 Thle. Salz (M., W.). Das Salz findet als Farbstoff Verwendung („Goldgelb"). Die wässrige Lösung ist intensiv gelb. — Das Silbersalz bildet rothe Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Methyläther $C_8H_8N_2O_5 = CH_3O.C_7H_5(NO_2)_2$. Schmelzp.: 122° (STÄDEL, *B.* 14, 900).

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von p-Kresoläthyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 75°. Wird von Sn und HCl in den Aethyläther des Diamidokresols umgewandelt, der sich mit Diazobenzolchlorid zu einem chrysoïdinartigen Farbstoffe verbindet (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 986).

m-Amido-p-Kresol $C_7H_9NO = C_6H_3OH.(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Kresol mit Zinn und Salzsäure (WAGNER, *B.* 7, 1270). — Schuppen (rhombische Krystalle aus Aether). In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Anhydrobase (Methenylamido-p-Kresol). — $C_7H_9NO.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich sehr leicht an der Luft.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_7H_8NO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 36—38° (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573).

p-Diazokresol $C_7H_6N_2O = CH_3.C_7H_3\langle^{O}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Man übergiefst salzsaures Amidokresol mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, und fügt dann Aether hinzu (WAGNER). — $(C_7H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser,

p-Oxyazotoluol $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösung von Anilinnitrat und p-Kresol mit KNO_2 (MAZZARA, *J.* 1879, 465). — Bräunlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Kresolderivate unbekannter Abkunft.

Bei anhaltendem Erhitzen von (käuflichem) Kresol mit Chlorjod im Rohr werden Perchlormethan CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 gebildet (RUOFF).

$Al(C_7H_7O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. Siedep.: 214°. Giebt bei der Einwirkung von Natrium: Essigäther $C_2H_5.C_2H_3O_2$, Salicylsäure u. a. (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 489).

Carbaminsaurer Kresylester $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Kresol wird mit flüssigem $COCl_2$ auf 140—150° erhitzt und in die ätherische Lösung des Produktes (chlorameisensaurer Kresylester $Cl.CO_2.C_7H_7$?) Ammoniakgas geleitet (KEMPF, *J. pr.* (2) 1, 410). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloressigsäure mit Kresolnatrium $CH_3.C_6H_4.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1860, 315).

Das Natriumsalz $Na.C_9H_9O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gallertartig gefällt. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich.

Chlorkresol $C_7H_7ClO = OH.C_6H_3Cl.CH_3$. 1. Aus rohem Kresol. *Darstellung.* Man leitet (1 Mol.) Chlorgas in zum Sieden erhitztes, völlig trocknes Kresol (BIEDERMANN, *B.* 6, 325). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Siedep.: 240°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether.

2. Aus p-Chlortoluol. *Bildung.* Die beim Nitriren von (rohem) p-Chlortoluol entstehenden Chlornitrotoluole werden in die entsprechenden Chlortoluidine übergeführt und aus Letzteren Diazosulfate bereitet. Beim Kochen der Diazosulfate mit absolutem Alkohol werden ausnahmsweise nicht gechlorte Toluole gebildet, sondern es entstehen Chlorkresoläthyläther (WROBLEVSKY, *A.* 168, 209).

α-Chlorkresoläthyläther $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung.* Entsteht aus α-Chlornitrotoluol. — Flüssig. Siedep.: 210—220°. Spec. Gew. = 1,127 bei 19,5°.

β-Chlorkresoläthyläther $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung.* Aus β-Chlornitrotoluol durch Reduktion u. s. w. (WROBLEVSKY). — Flüssig. Siedep.: 210—220°. Spec. Gew. = 1,131 bei 18°.

Nitrokresol. *Bildung.* Beim Behandeln von (rohem) Kresol mit verd. HNO_3 (DUCLOS, *A.* 109, 140). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5.OC_6H_3(NO_2)(CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirtem (a-)m-Toluylendiamin (Schmelzp.: 154°) mit salpetriger Säure entsteht, neben einem Diazokörper, eine kleine Menge eines in Alkohol löslichen Produkts. Dasselbe entwickelt beim Kochen mit Alkohol Stickstoff und geht dabei in Nitrokresoläthyläther über (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Blassgelbliche Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Siedep.: 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (rohem) Kresol in H_2SO_4 mit Salpetersäure (DUCLOS, *A.* 109, 141). — Gelbes Oel.

2. **Victoriagelb.** Eine als Victoriagelb bezeichnete Handelswaare, unbekannter Abstammung, bestand aus dem fast reinen Salze eines Dinitrokresols. Der Farbstoff bildet ein rothes Pulver und giebt intensiv gelbe Lösungen (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 206). — Das aus dem Salze abgeschiedene Dinitrokresol bildet schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Wasser.

$K.C_7H_5N_2O_5 + {}^1/_2H_2O$. Canariengelbe Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 3,12 Thle. Salz (WICHELHAUS, *B.* 7, 178). — Ag.Ā. Orangegelbe Nadeln.

3. Phenole $C_8H_{10}O$.

1. **Xylenole** $OH.C_6H_3(CH_3)_2$. Xylenole sind bis jetzt nur durch Erhitzen von Xylolsul-

[sulf]onsäuren mit Kali erhalten worden. Die älteren Angaben von WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 232 und WÜRTZ, *A.* 147, 372 beziehen sich auf Produkte, zu deren Darstellung rohe Xylolsulfonsäure verwandt wurde. Es sind daher nicht homogene Körper. Völlig reine Xylenole stellte JACOBSEN (*B.* 11, 24) dar, durch Zusammenschmelzen von 1 Thle. des reinen xylolsulfonsauren Kaliums mit 3 Thln. Aetzkali.

a. Unsymmetrisches o-Xylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 28). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich aus einer warmen Lösung in wässrigem Alkohol ölig ab und erstarrt dann zu grofsen, rhombischen Oktaëdern. Schmelzp.: 61°. Siedep.: 225° (i. D.) bei 757 mm. Giebt beim Schmelzen mit Kali keine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$, sondern, wie es scheint, gleich eine Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ (JACOBSEN, *B.* 12, 437). — $Na.C_8H_9O$. Grofse, flache Nadeln. Sehr schwer löslich in conc. Natronlauge.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

b. Unsymmetrisches m-Xylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-xylolsulfonsaurem Kalium und Kali (JACOBSEN). Beim Erhitzen von Oxymesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(OH).CO_2H$ mit conc. HCl auf 200° (JABOBSEN, *B.* 11, 2052; vrgl. FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 330). Aus a-Nitro-m-Xylol durch Reduktion und Zerlegung des gebildeten Xylidins mit HNO_2 (HARMSEN, *B.* 13, 1558). — Phenolartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 1,0362 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau und die alkoholische Lösung dunkelgrün. Auf Wasserzusatz wird die grüne Lösung blau. Liefert bei mehrstündigem Schmelzen mit 3—4 Thln. Aetzkali Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp,: 149°) und Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (JACOBSEN, *B.* 11, 374). — $Na.C_8H_9O$. Leicht löslich in Wasser und in conc. Natronlauge (Unterschied von isomeren Xylenolen).

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 192° (i. D.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 226° (i. D.).

Bromxylenol $C_8H_9BrO = OH.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Xylenol in essigsaurer Lösung (JACOBSEN). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Dibromxylenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6HBr_2(CH_3)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 73° (JACOBSEN; vrgl. ARMSTRONG, GASKELL, *B.* 9, 950).

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (JACOBSEN).

Methyläther $CH_3.C_8H_6Br_3O$. *Bildung.* Beim Bromiren von Xylenolmethyläther (JACOBSEN). — Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Xylenol wird in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge conc. Salpetersäure versetzt (LAKO, *A.* 182, 32). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 68,5°. — $K.C_8H_8NO_3 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blätter.

c. Benachbartes m-Xylenol ($CH_3:OH:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus der (v-)m-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26). — Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 74,5°. Siedep.: 211—212°. Erheblich löslich in heifsem Wasser.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 175°.

d. p-Xylenol ($CH_3:OH:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26; WÜRTZ, *A.* 147, 373). — Grofse, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 74,5°; Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9709 bei 81° (W.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali o-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ und Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$. — $Na.C_8H_9O$. Grofse Blätter. Sehr schwer löslich in conc. Natronlauge.

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194°. (i. D.) bei 772 mm (J.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 237° (i. D.) bei 768 mm. Spec. Gew. = 1,0264 bei 15°.

Bromxylenol C_8H_9BrO. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87° (JACOBSEN).

Durch Behandeln von Xylenoldampf bei 200° mit Brom erhielt GRIMAUX (*Bl.* 27, 140) eine in Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende Verbindung, vielleicht ein isomeres Bromxylenol $CH_2Br.C_6H_3(CH_3).OH$. Dieselbe liefs sich, unter theilweiser Zersetzung, mit Wasserdampf verflüchtigen.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (JACOBSEN).

e. Buchenholzxylenol (Identisch mit (a-)o-Xylenol?). *Vorkommen.* In den bei 220° siedenden Antheilen des Buchenholzkreosotes, neben Kreosol $C_8H_{10}O_2$ (MARASSE, *A.* 152, 75). — *Darstellung.* 1 Vol. Buchenholzkreosot (Siedep.: 220°) wird in 1 Vol. Aether

gelöst und dazu $1^1/_2$—2 Vol. einer gesättigten, alkoholischen Kalilösung gefügt. Das meiste Kreosol fällt dann als Kaliumsalz aus (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 57). Kocht man das Gemenge von Xylenol und Kreosol längere Zeit mit HJ (Siedep.: 127°), so wird das Kreosol in das in Wasser sehr leicht lösliche Homobrenzkatechin $C_7H_8O_2$ übergeführt (MARASSE). — Flüssig. Siedep.: 219—220°.

Methyläther $CH_3O.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Xylenol, KHO, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 200°. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entsteht eine Säure $CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (?), welche beim Schmelzen mit Kali in **a-Oxyisophtalsäure** $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 300°) übergeht.

2. **Aethylphenole** $OH.C_6H_4.C_2H_5$.

a. *α*-Aethylphenol. *Bildung.* Aus *α*-Aethylbenzolsulfonsäure $C_2H_5.C_6H_4(SO_3H)$ und Aetzkali (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156 211; FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 251). — Nadeln oder lange Spieſse. Schmelzp.: 46° (B., K.); 47—48° (F., K.). Siedep.: 214—215° (B., K.). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid graublau gefärbt. Zerfällt mit P_2O_5 in Phenol und Aethylen (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). Mit concentrirter Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure, aber kein Nitroprodukt (F., K.).

Tribromäthylphenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6HBr_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrabromäthylphenol, beim Behandeln von Aethylphenol mit überschüssigem Brom, in der Kälte (FITTIG, KIESOW). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. Den Rest an gelöstem Tetrabromäthylphenol entfernt man durch Binden an Kalk. — Schmelzp.: 53,5—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol äuſserst leicht löslich.

Tetrabromäthylphenol $C_8H_6Br_4O = OH.C_6Br_4.C_2H_5$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Unlöslich in Wasser; löslich in 5 Thln. kaltem Alkohol. Zerlegt kohlensaure Salze (FITTIG, KIESOW). — Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — $Ca(C_8H_5Br_4O)_2$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. *β*-Aethylphenol. *Bildung.* Aus *β*-Aethylbenzolsulfonsäure und Kali (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus Aethylbenzol durch Nitriren, Reduktion des rohen Nitroäthylbenzols (mit Sn und HCl) und Behandeln des Basengemenges mit Kaliumnitrit, in salzsaurer Lösung (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 175). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 206—208° (L., P.); 212° (B., K.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig grünblaue Färbung. Wird vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali in Salicylsäure über. — $Ba(C_8H_9O)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch CO_2 zerlegt. Giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Dibromäthylphenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3Br.C_2H_4Br$. *Bildung.* Aus Aethylphenol und überschüssigem Brom, in der Kälte (SUIDA, PLOHN). — Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromoxystyrol $OH.C_6H_3Br.C_2H_3$.

Nitroäthylphenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_5$ wurde von SUIDA und PLOHN als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylphenol, aus Amidoäthylbenzol und NHO_2 erhalten. — Gelbes Oel. Siedep.: 212—215°. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Dinitroäthylphenol $C_8H_8N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Aethylphenol in abgekühlte rauchende Salpetersäure (S., P.). — $Ba(C_8H_7N_2O_5)_2$ (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — Das unlösliche Bleisalz explodirt sehr heftig durch Schlag oder durch Vitriolöl.

c. o-Aethylphenol. *Bildung.* Der Methyläther $C_8H_9O.CH_3$ entsteht, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, bei der Destillation von 1 Thle. Ammoniakgummiharz mit 10 Thln. Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 220°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche, missfarbige Reaktion. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Salicylsäure. — Identisch mit *β*-Aethylphenol (?).

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 190—192°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser.

d. Phlorol. *Bildung.* Bei der Destillation von phloretinsaurem Baryum mit Kalk (HLASIWETZ, *A.* 102, 166). $C_2H_5.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + C_2H_5.C_6H_4(OH)$. — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: gegen 220°. Spec. Gew. = 1,0374 bei 12°. Wenig löslich in Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol oder Aether.

Trinitrophlorol $C_8H_7(NO_2)_3O$. *Bildung.* Aus Phlorol und Salpetersäure. — Gelbe Krystalle.

Aethyloxyphenylamin $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.C_2H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tyrosin, in kleinen Mengen, auf 270° (SCHMITT, NASSE, *A.* 133, 214).

$C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}NO + CO_2$. Man nimmt das Erhitzen in dünnwandigen Proberöhren vor und erhält dann die Base als Sublimat in den kälteren Theilen der Röhren. — Aethyloxyphenylamin ist fest, sublimirbar, in kaltem Wasser schwer löslich. Es ist leicht zersetzbar. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 152, 101). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Lange Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3. Im ätherischen Oel aus der Wurzel von Arnica montana findet sich der Isobuttersäureester eines **Phenols** $C_8H_{10}O$ (SIGEL, *A.* 170, 362).

4. Phenole $C_9H_{12}O$.

1. **Mesitol** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH$ = 1 : 3 : 5 : 6). *Bildung.* Aus Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ und salpetriger Säure (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 59); beim Schmelzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Kali (B., L., *B.* 8, 250; JACOBSEN, *A.* 195, 268). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Siedep.: 219,5° (i. D.) (J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (J.). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali o- und wenig p-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 200—203° (*B.* 8, 60).

Brommesitol $C_9H_{11}BrO$ = $OH.C_6HBr(CH_3)_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (B., L.).

Dibrommesitol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Mesitol, Brom, Eisessig und etwas Jod. Bei Anwendung von Mesitol und feuchtem Brom entsteht Dibrom-m-Xylolchinon $C_8H_6Br_2O_2$ (JACOBSEN). — Dibrommesitol bildet Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 150°.

2. **Pseudocumenol** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus pseudocumolsulfonsaurem Kalium und Kali (REUTER, *B.* 11, 29). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedep.: 240°. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kali eine Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, welche beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° in CO_2 und (a-)o-Xylenol zerfällt.

Brompseudocumenol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Bromiren von Pseudocumenol in essigsaurer Lösung. — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 32°. Siedet bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung (REUTER).

Dibrompseudocumenol $C_9H_{10}Br_2O$ = $OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. Grofse Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (R.).

3. **Normalpropylphenole** $OH.C_6H_4.C_3H_7$.

a. o-Derivat. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). — Siedep.: 224,6—226,6° (cor.); spec. Gew. = 1,0150 bei 0°, = 0,9370 bei 100°.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 207—209° (cor.); spec. Gew. = 0,9694 bei 0°, = 0,9168 bei 100° (S.).

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus Isooxycuminsäure $(C_3H_7).C_6H_3(OH).CO_2H$ und conc. Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 228° (i. D.). In Wasser spurenweise löslich; die Lösung färbt sich durch Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). — Siedep.: 230—232,6° (cor.); spec. Gew. = 1,0091 bei 0°, = 0,9324 bei 100°.

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 214—215,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9636 bei 0°, = 0,9125 bei 100° (S.).

Acetat $C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 243—244° (cor.); spec. Gew. = 1,0290 bei 0°, = 0,9423 bei 100° (S.).

4. **Isopropylphenole** $OH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. a. o-Isopropylphenol. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Isopropylbenzols und Kali (SPICA, *J.* 1879, 760). — Flüssig. Siedep.: 218,5° (cor.). — Der Aethyläther liefert bei der Oxydation Salicylsäureäthyläther.

b. p-Isopropylphenol (Cumophenol). *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Cuminsäurecumols (Isopropylbenzol) und Kali (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1876, 455). — Schmelzp.: 61°. Siedep.: 228,2—229,2° (cor.).

Methyläther $CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 212—213°. Spec. Gew. = 0,962 bei 0°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch etwas Anissäure.

Aethyläther $C_2H_5O.C_9H_{11}$. Siedep.: 244—245°. Spec. Gew. = 1,026 (bei 0°). Liefert bei der Oxydation -p-Oxybenzoësäureäthyläther (SPICA, *J.* 1879, 760).

Acetat $C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 244° (cor.) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 84).

5. Phenole $C_{10}H_{14}O$.

1. **Thymol** (Propyl-m-Kresol) $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3 : OH : C_3H_7$ = 1 : 3 : 4). *Vorkommen.* Im Thymianöl (durch Destillation des frischen Krautes von Thymus vulgaris mit Wasser), neben Thymen $C_{10}H_{16}$ (DOVERI, *A.* 64, 374) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 148). Neben Cymol und einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—175°), im Oele der Samen von Ptychotis ajowan (eine ostindische Umbellifere) (HAINES, *J*.1856, 622; H. MÜLLER, *B.* 2, 130); die Samen geben bei der Destillation mit Wasser 5—6% Oel (STENHOUSE, *A.* 98, 307). — Im ätherischen Oel von Monarda punctata, das ganz wie das Thymianöl zusammengesetzt ist (ARPPE, *A.* 58, 41). — *Darstellung.* Man schüttelt Thymianöl mit Natronlauge, hebt das ungelöste Thymen u. s. w. ab und fällt die Lösung mit Salzsäure. Das gefällte Thymol wird aus Eisessig umkrystallisirt.

— Krystallisirt monoklin (MILLER, *A.* 93, 269) oder hexagonal (MILLER, *A.* 98, 310). Schmelzp.: 50° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 387). Siedep.: 222° (STENHOUSE), 230° (LALLEMAND). Riecht schwach nach Thymian. Spec. Gew. = 0,939 bei 25,5° (im flüssigen Zustande, HAINES), = 1,069 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; löslich in etwa 333 Thln. Wasser (LALLEMAND). Zerfällt mit P_2O_5 in Propylen C_3H_6 und m-Kresol $CH_3.C_6H_4(OH)$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). Mit P_2S_5 entsteht Cymol p-$C_3H_7.C_6H_4(CH_3)$ (FITTICA, *A.* 172, 305). PCl_5 liefert Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$. Beim Destilliren von Thymol mit Braunstein und verd. H_2SO_4 entsteht Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$. Beim Schmelzen mit Kali werden 4 Säuren gebildet: Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$, Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$, Thymooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ und eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_5$ (BARTH, *B.* 11, 1571). Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod zerfällt Thymol in Perchlorbenzol, CCl_4 und C_2Cl_6 (RUOFF).

$Na.C_{10}H_{13}O$. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit $Hg(NO_3)_2$ einen violettgrünen Niederschlag $C_{10}H_{13}.Hg(OH)$ (LALLEMAND). — $Al(C_{10}H_{13}O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Methyläther $CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 205° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 43); 216,7° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). Spec. Gew. = 0,954 bei 0° (P.), = 0,941 (bei 18°) (E., L.).

Aethyläther $C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 222° (JUNGFLEISCH, *Z.* 1865, 532).

Isoamyläther $C_5H_{11}O.C_{10}H_{13}$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 238—243°.

Aethylenäther $C_{22}H_{30}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_{13})_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Thymol mit alkoholischem Kali und Aethylenbromid (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 99°.

Phosphat $(C_{10}H_{13})_3PO_4$. *Bildung.* Aus (4 Mol.) Thymol und (1 Mol.) PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW). — Prismen (aus absolutem Alkohol), Schmelzp.: 59°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 244,7° bei 757,4 mm. Spec. Gew. = 1,009 bei 0° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32).

Thymoxylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von 15 g geschmolzenem Thymol mit 10 g Chloressigsäure und 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* (2) 21, 159). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Destillirt nicht ganz unzersetzt.

Trichlorthymol $C_{10}H_{11}Cl_3O = C_3H_7.C_6Cl_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Thymol (LALLEMAND). — Schiefrhombische Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 61°. Zersetzt sich gegen 180°. Wenig löslich in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 100° in eine isomere Modifikation über, die bei 45° schmilzt und bei 250° ohne Zersetzung überdestillirt.

Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ (oder wahrscheinlicher $C_{10}H_{11}Cl_5O$ und ist dann ein Chloradditionsprodukt des Trichlorthymols). *Bildung.* Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf Thymol, am Lichte (LALLEMAND). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Zerfällt bei 200° in HCl, Propylen C_3H_6 und Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O$.

Mono- und Dibromthymol entstehen beim Versetzen einer Lösung von Thymolsulfonsäure mit Brom (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 453).

Pentabromthymol $C_{10}H_9Br_5O$(?). *Bildung.* Aus Thymol und überschüssigem Brom, an der Sonne (LALLEMAMD).

Nitrosothymol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *Darstellung.* 40 g Thymol werden in 27 g verdünnter Kalilauge gelöst, dazu die Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 18—20 Litern Wasser gegeben und endlich 60 g conc. H_2SO_4, gelöst in 1 Liter Wasser, zugegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus Benzol um, löst ihn dann in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt aus $CHCl_3$ um (R. SCHIFF, *B.* 8, 1500).

Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Die Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt. Wird von einem Gemenge von rothem Blut-

laugensalz und Aetzkali zu Nitrothymol oxydirt. Mit conc. HNO_3 entsteht Dinitrothymol. Leitet man salpetrige Säure in die mit HCl versetzte ätherische Lösung, so wird salzsaures Diazothymol gefällt. — Mit Zinn und Salzsäure erhält man Amidothymol (Vrgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 77).

Nitrothymol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz und Kali (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). Beim Erwärmen einer wässrigen Thymolsulfonsäurelösung mit Salpetersäure auf höchstens 50° (Darstellung. LIEBERMANN, *B.* 10, 612). — Sehr dünne, bläulich fluorescirende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 137° (Sch.), 140° (L.). Das Ammoniak- und das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser.

Dinitrothymol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = C_3H_7.C_6H(NO_2)_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Thymolsulfonsäure mit Salpetersäure (LALLEMAND). Durch Behandeln von Nitrosothymol mit conc. Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 150). — *Darstellung.* Man verfährt nach LALLEMAND; löst das rohe, ölige Dinitrothymol in NH_3 und zerlegt das auskrystallisirende Ammoniaksalz durch eine Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — Krystallisirt. Schmelzp.: 55° (LALLEMAND). Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol oder Aether. Mit PCl_5 entsteht Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}Cl(NO_2)_2$. — Salze: LIEBERMANN, *B.* 10, 611. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_5$. Lange, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (LALLEMAND). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E., L.). — $Ag.\bar{A}$. Citronengelber Niederschlag.

Aethyläther $C_2H_5O.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Alkohol und Jodäthyl bei 140—150° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). — Monokline(?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trinitrothymol $C_{10}H_{11}N_3O_7 = C_3H_7.C_6(NO_2)_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Dinitrothymol mit Salpeterschwefelsäure (LALLEMAND). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 111°.

Methyläther $CH_3O.C_{10}H_{10}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Man löst Thymolmethyläther in conc. H_2SO_4 und tröpfelt die Lösung in rauchende Salpetersäure (ATCHERLEY, *Z.* 1871, 415). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser.

Amidothymol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosothymol mit Zinn und Salzsäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Sehr unbeständig. Bräunt sich rasch. Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$, mit Brom aber quantitativ Thymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* (2) 23, 172). — $C_{10}H_{13}(NH_2)O.HCl$. Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 210—215° unter Braunfärbung.

Chloramidothymol $C_{10}H_{14}ClNO = C_3H_7.C_6HCl(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht, neben gechlortem Thymochinon, beim Erwärmen von Thimochinonchlorimid mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* (2) 23, 175). $C_{10}H_{12}NClO + 3HCl = C_{10}H_{14}ClNO.HCl + Cl_2$. Das ausgeschiedene Salz wird durch Aether von den beigemengten Chlorthymochinonen befreit. — Grofse Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 100,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether. Löst sich leicht in kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe. Verändert sich sehr leicht an der Luft. Erzeugt in salzsaurer Lösung, mit Chlorkalk, Chlorthymochinonchlorimid.

$C_{10}H_{14}ClNO.HCl$. Nadeln oder Prismen; löslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln.

Bromamidothymol $C_{10}H_{14}BrNO = C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht, neben Bromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit mässig starker Bromwasserstoffsäure (ANDRESEN). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Färbt sich an der Luft rasch intensiv violett. — $C_{10}H_{14}BrNO.HBr$. Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol.

Diazothymol $C_{10}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Amidothymol mit salpetriger Säure; das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit HCl versetzte ätherische Lösung von Nitrosothymol (R. SCHIFF). — $C_{10}H_{13}N_2O.HSO_4$. Krystalle. Sehr beständig. Zersetzt sich bei 120—121°.

Chlordiazothymol $C_{10}H_{11}ClN_2O = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{10}H_{12}Cl_2N_2O = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)(OH)N_2.Cl$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte, alkoholische Lösung von salzsaurem Chloramidothymol (ANDRESEN, *J. pr.* (2) 23, 180). — Das Salz krystallisirt aus Aetheralkohol in langen Nadeln, die beim Erhitzen explodiren.

Thymolfarbstoff $C_{30}H_{36}N_2O_4$. *Bildung.* Man mischt 10 g Thymol mit 30 g conc. H_2SO_4 und giebt 40 g einer Lösung von salpetriger Säure in conc. H_2SO_4 hinzu (S. 1013). $3C_{10}H_{14}O + 2NHO_2 = C_{30}H_{36}N_2O_4 + 3H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). — Violettes Harz. Löslich in Alkohol mit violettrother Farbe.

Amidothymolsulfonsäure $C_{10}H_{15}NSO_4 = C_3H_7.C_6H(NH_2)(SO_3H)(CH_3).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben einem anderen krystallisirten Körper, beim Uebergiefsen von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit einer concentrirten Natriumdisulfitlösung (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 193). — Lange Nadeln oder Prismen.

2. **Cymophenol** (Carvakrol) $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH.(CH_3:OH:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel von Origanum hirtum (JAHNS, *J.* 1879, 942). — *Bildung.* Aus Cymolsulfonsäure und Kali (POTT, *B.* 2, 121; H. MÜLLER, *B.* 2, 130). Bei längerem Kochen von 5 Thln. Campher mit 1 Thl. Jod. $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$ (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934; vrgl. CLAUS, *J. pr.* 25, 264; SCHWEIZER, *J. pr.* 26, 118. Aus Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ und $ZnCl_2$ (R. SCHIFF, *B.* 13, 1408). Beim Erhitzen von Carvol (Kümmelöl) $C_{10}H_{14}O$ mit glasiger Phosphorsäure oder mit Kalihydrat (VÖLCKEL, *A.* 85, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — *Darstellung.* Cymolsulfonsaures Natrium wird mit 3 Thln. Aetzkali gelinde geschmolzen. Man übersättigt mit Salzsäure, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die organischen Säuren durch Schütteln mit Sodalösung (JACOBSEN, *B.* 11, 1060). — Dickflüssiges Oel. Erstarrt bei — 20° und schmilzt gegen 0°. Siedep.: 236,5—237° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9856 bei 15° (JACOBSEN). Giebt mit P_2S_5 Cymol, sowie Thiocarvakrol $C_3H_7(CH_3).SH$. P_2O_5 erzeugt Propylen und o-Kresol (?). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit PCl_5 entsteht Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ gebildet.

Methyläther $CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 216,8°. Spec. Gew. = 0,9543 bei 0°, = 0,8704 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *B.* 8, 71).

Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 245,8° (bei 758 mm). Spec. Gew. = 1,0107 bei 0° (PISATI, PATERNÒ).

Nitrosocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol (PATERNÒ, CANZONERI, *B.* 12, 383).

Nitrocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *Darstellung.* Aus Nitrosocarvakrol mit Alkali und rothem Blutlaugensalz (PATERNÒ, CANZONERI). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Kaum löslich in Wasser.

Amidocarvakrol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosocarvakrol und Zinnchlorür (PATERNÒ, CANZONERI). — Leicht veränderlich. Schmelzp.: 304°. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Röthliche, sehr lösliche Nadeln. Zersetzt sich gegen 250° ohne Schmelzung.

3. **Kümmelöl** (Carvol) $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C\langle{}^{CH.CH}_{CH.CH}\rangle C.CH_3$ (mit O-Brücke) (KEKULÉ, *B.* 6, 933). *Vorkommnn.* Neben Carven $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), im Kümmelöl (durch Destillation der Samen von Carum Carvi mit Wasser) (VÖLCKEL, *A.* 85, 246); im ätherischen Dillöl (aus den Samen von Anethum graveolens) (NIETZKI, *N. Handw. d. Chemie*, 2, 986); im Oele der Mentha viridis (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 548). — *Darstellung.* Man behandelt Schwefelwasserstoffcarvol mit verdünntem alkoholischen Kali bei gewöhnlicher Temperatur (VARRENTRAPP, *Handwörtb. d. Chemie*, 4, 686; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — Flüssig. Siedep.: 224,5—225° (K., F.). Spec. Gew. = 0,953 bei 15° (VÖLCKEL). Giebt mit P_2S_5 Cymol $C_{10}H_{14}$ und mit P_2S_5 Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Geht beim Destilliren über festem Kali oder fester Phosphorsäure in das isomere Carvakrol über. Die Einwirkung der Phosphorsäure ist eine überaus heftige und wendet man deshalb nur rohes Kümmelöl an (K., F.). — Leitet man Carvol über erhitzten Zinkstaub, so entstehen ein bei 130° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (verschieden von dem Carven des Kümmelöls) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (ARNDT, *B.* 1, 204).

Schwefelwasserstoff-Carvol $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$. *Darstellung.* Der über 190° siedende Antheil des Kümmelöls wird mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen, der vorher mit H_2S gesättigt und dann mit NH_3 versetzt ist (VARRENTRAPP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in H_2S und Carvol. Geht bei längerem Behandeln mit H_2S, in alkoholischer Lösung, in eine harzige Verbindung $(C_{10}H_{14}S)_2.H_2S$ über (s. Thiocarvakrol). — Salzsaures Carvol $C_{10}H_{14}O.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Carvol (VARRENTRAPP).

4. **Isobutylphenol** $C_4H_9.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Amido-

Isobutylbenzol mit Natriumnitrit (STUDER, *B.* 14, 1474). — Atlasglänzende Nadeln. Riecht sehr schwach aber angenehm. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 231°.

Dinitroisobutylphenol $C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Isobutylphenol mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte (STUDER). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

5. **Phenol** $C_6H_5.C_4H_8OH$ (?). **Amidophenol** $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Additionsproduktes von N_2O_3 an Phenylbutylen $C_{10}H_{12}.N_2O_3$ (TÖNNIES, *B.* 11, 1512). — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

6. **Phenole** $C_{15}H_{24}O$. (?).

1. **Cynanchol.** *Vorkommen.* Im Milchsafte von Cynanchum acutum L. (BUTLEROW, *Z.* 8, 32; *A.* 180, 349). — *Darstellung.* Der Milchsaft scheidet sich beim Stehen in eine wässrige Flüssigkeit und in ein weiches Harz. Letzteres wird aus Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93 %) trennt sich das rohe Cynanchol in Cynanchocerin und Cynanchin (HESSE, *A.* 192, 183).

Cynanchocerin krystallisirt in platten Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, warmem Alkohol. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und völlig unlöslich in Alkalien und conc. Säuren.

Cynachin bildet breite, cholesterinähnliche Blätter. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Das (rohe) Cynanchol giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Seine Unlöslichkeit in Alkalien deutet unzweifelhaft auf Abwesenheit der HO-Gruppe. Beim Erhitzen mit conc. HJ auf 100° entsteht ein in Kali unlösliches Harz.

2. **Paracatol.** α-Paracatol $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 79). — Flüssig. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,9262 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 11,87° bei 15°. Dampfdichte = 6,17 (ber. = 7,18). Absorbirt lebhaft Brom. Aehnelt dem Cubebenöl.

β-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Para-Cotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 236°. Spec. Gew. = 0,9526 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 5,98°. Besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch. Absorbirt lebhaft Brom. Dampfdichte = 12,8.

γ-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Para-Cotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 240—242°. Spec. Gew. = 0,9650 bei 15°. $[\alpha]_D$ = — 0,52°. Verhält sich im Uebrigen ganz wie β-Paracatol.

XXII. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$ und Sulfide.

Die Phenole gehen beim Behandeln mit P_2S_5 in Thiophenole über (KEKULÉ, *Z.* 1867, 193). Die Reaktion ist aber keine glatte, denn es entsehen gleichzeitig Sulfide und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Glatter erfolgt die Bildung der Thiophenole durch Reduktion der Sulfonsäurechloride mit Zink und verd. Schwefelsäure (VOGT, *A.* 119, 142). $C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + 2H_2O + HCl$. — Man stellt zu diesem Zweck zunächst, aus dem Sulfonsäurechlorid und Zinkstaub, ein sulfinsaures Zinksalz dar und trägt dieses, unter Abkühlen (vrgl. S. 1056), in ein Gemisch von Zink und Salzsäure ein. Man erhält Thiophenol gemengt mit Disulfid. Durch Zinkstaub führt man nun Letzteres in Thiophenolzink über, säuert mit HCl an nnd destillirt im Dampfstrome (OTTO, *B.* 10, 940).

Die Thiophenole sind übelriechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten oder krystallisirte Körper. Sie sind unlöslich in Wasser und schwerer als Wasser. Der Wasserstoff des HS-Restes kann leicht durch Metalle, besonders schwere Metalle, vertreten werden. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch gelinde Oxydationsmittel — und ebenso durch Vitriolöl — werden die Thiophenole in Sulfide und Disulfide übergeführt. $2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O + SO_2$. Die Lösung eines Thiophenols in alkoholischem Ammoniak geht schon beim Stehen an der Luft rasch in Disulfid über. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Disulfide wieder zu Thiophenole reducirt.

Die Sulfide R_2S werden durch Chromsäuregemisch in Sulfone R_2SO_2 übergeführt. Die Disulfide gehen beim Behandeln mit conc. Salpetersäure in Sulfonsäuren über. Thiophenole und Sulfide können durch direkte Anlagerung von Schwefel an die Carbüre C_nH_{2n-6} dargestellt werden, indem man Letztere, in Gegenwart von Chloraluminium,

mit Schwefel auf 75—80° erhitzt (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 464). $C_6H_6 + S = C_6H_5(SH)$ und $2C_6H_6 + S_2 = (C_6H_5)_2S + H_2S$.

Substituirte Thiophenole erhält man durch Reduktion der substituirten Sulfonsäurechloride. $C_6H_4Cl.SO_2Cl + H_6 = C_6H_4Cl.SH + 2H_2O + HCl$. Ein anderes Verfahren ihrer Bildung besteht im Behandeln von Chlor- oder Bromnitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit alkoholischem Schwefelkalium (oder Schwefelammonium). Befindet sich nämlich eine Nitrogruppe in unmittelbarer Nähe eines Chlor-, Brom-Jodatomes, oder einer anderen Nitrogruppe, so wirkt — sobald im Ganzen drei Atome Wasserstoff im Benzolkern durch negative Radikale oder Elemente vertreten sind — der Schwefelwasserstoff nicht reducirend, sondern substituirend ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 75).

$$C_6H_2ClH(NO_2)Cl + H_2S = C_6H_2ClH(NO_2).SH + HCl.$$
$$C_6(HCl)_2H(NO_2) + 3H_2S = C_6(HCl)_2H(NH_2) + 2H_2O + 3S.$$

Amidothiophenole werden durch Behandeln der Säurechloride $C_nH_{2n-8}(NO_2).SO_2Cl$ mit Zinn und Salzsäure bereitet. Die o-Amidothiophenole zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus mit der sie, wie die o-Amidophenole, in Anhydroverbindungen übergehen.

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop SH}\right. + CH_2O_2 = C_6H_4\left\langle{NH.CHO \atop SH}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CH + 2H_2O.$$

1. Thiophenol (Phenylsulfhydrat, Benzolsulfhydrat) $C_6H_5.SH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium, neben Benzol, Phenylsulfid und Sulfobenzid (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194; STENHOUSE, *A.* 149, 248). Setzt man Zinkstaub zu einem heifsem Gemisch von Benzol und Chlorschwefel SCl, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Beim Destilliren des Produktes gehen Thiophenol, Phenylsulfide und Phenylensulfid $(C_6H_4)_2S_2$ über (SCHMIDT, *B.* 11, 1173). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172,5° (STENHOUSE). Spec. Gew. = 1,078 bei 24° (VOGT). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Erzeugt auf der Haut ein Brennen. Die Lösung von Thiophenol in Vitriolöl wird beim Erhitzen kirschroth und dann blau (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 321) (Ebenso verhält sich Phenyldisulfid, aber nicht Merkaptan $C_2H_5.SH$ und Phenylsenföl). Geht durch Oxydationsmittel, sowie durch SO_3HCl und Benzolsulfonsäure, in Phenyldisulfid über. Mit Chloracetyl erhält man einen Essigester; bei längerem Kochen mit Chlorbenzoyl wird aber nur Phenyldisulfid gebildet (MICHLER, *A.* 176, 180). Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Phenol (RODERBURG, *B.* 6, 669).

$Hg(C_6H_5S)_2$. Farblose, haarfeine Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (VOIGT); — $C_6H_5S.HgCl$. *Darstellung.* Durch Mischen alkoholischer Lösungen von Thiophenol und $HgCl_2$ (V.). — Blättchen. — $Pb(C_6H_5S)_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (V.). Zerfällt bei der Destillation in PbS und Phenylsulfid. — Das Kupfersalz ist ein blassgelber Niederschlag, der an feuchter Luft in CuO und Phenyldisulfid übergeht. — $Ag.C_6H_5S$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_{10}S = C_2H_5S.C_6H_5$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei 120° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 204° bei 743,5 mm. Spec. Gew. = 1,0315 bei 10°.

Aethylenäther $C_{14}H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verbindet sich direkt mit Brom zu der in Nadeln krystallisirenden Verbindung $C_2H_4(S.C_6H_5)_2.Br_4$. (EWERLÖF, *B.* 4, 717).

Orthothioameisensaurer Phenyäther $C_{19}H_{16}S_3 = CH(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriumthiophenol mit Chloroform (GABRIEL, *B.* 10, 185). — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig, CS_2. Wird von Natronlauge bei 120° nicht verändert. Spaltet sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Thiophenol und Ameisensäure. Mit Salpetersäure, Chromsäure, Brom oder $KMnO_4$ entsteht Phenyldisulfid.

Acetat $C_8H_8SO = C_2H_3O.SC_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenol und Chloracetyl (MICHLER, *A.* 176, 177). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 228—230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Phenyldisulfid aus. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Thiophenol und Essigsäure.

Phenylthioglykolsäure $C_8H_8SO_2 = C_6H_5S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloressigester in eine Lösung von Natriumthiophenol in absoluten Alkohol entsteht der Aethylester der Phenylthioglykolsäure. Man zerlegt denselben durch alkoholisches Kali (CLAËSSON, *Bl.* 23, 441). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 43,5° (CL.); 61—62° (GABRIEL, *B.* 12, 1639). Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem. In jedem Verhältniss mit Alkohol

und Aether mischbar. Sehr beständig. Die Salze sind meist wenig löslich oder unlöslich in Wasser. Sie fangen bei 200° an sich zu zersetzen. Das Kaliumsalz kann ohne Zersetzung mit Kali geschmolzen werden.

Salze: CLAESSON. — $Na\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 60°. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Sehr unbeständig. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Weifser, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7SO_2$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—278°. Spec. Gew. = 1,136 bei 4°, = 1,1269 bei 15° (Cl.).

Amid $C_8H_9NSO = C_6H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak. — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Aether (Cl.).

Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromphenylmercaptursäure (s. u.) mit Natriumamalgam (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 335). — Glänzende Tetraëder und Oktaëder. Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sehr leicht in Essigsäure und Phenylcystin. Starke Säure. — $Ba(C_{11}H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Phenylcystin $C_9H_{11}NSO_2 = \frac{C_6H_5S}{CH_3}\rangle C \langle \frac{NH_2}{CO_2H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 337). — Blättchen (aus Ammoniak); verlängerte, sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 160° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Ammoniak.

Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Chlorbenzolsulfonsäure mit Zink und verd. H_2SO_4 (OTTO, *A.* 143, 109). — Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — $Pb(C_6H_4Cl.S)_2$. Citronengelber Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

p-Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3$ (s. S. 788). Das Spaltungsprodukt $C_9H_{10}ClNSO_2$ dieser Säure bezeichnen BAUMANN u. PREUSSE (*H.* 5, 309) als Chlorphenylcystin.

p-Bromthiophenol $p\text{-}C_6H_4Br.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Brombenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 327). Beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcystin mit Natronlauge (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 319). — Naphtalinähnliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (H., A.); Siedep.: 230—231° (B., P.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$; in kaltem Alkohol, schwerer als in heifsem. Oxydirt sich leicht an der Luft. Die Lösung in Vitriolöl wird bei 120—125° grün und darüber hinaus indigblau; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort. Bei anhaltendem Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Thiophenol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleizucker einen gelben, amorphen Niederschlag.

Bromphenylthioglykolsäure $C_8H_7BrSO_2 = C_6H_4Br.S.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man versetzt eine ätherische Lösung von phenylthioglycolsaurem Aethylester mit (2 At.) Brom, gelöst in CS_2. Der Aether und CS_2 werden abdestillirt und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift (CLAESSON, *Bl.* 23, 444). — Wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

p-Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3$ (s. S. 788). Diese Säure findet sich im Harn in Form einer complicirten Verbindung. Frischer Harn enthält nur wenig freie Bromphenylmercaptursäure. Säuert man den Harn stark mit HCl an, so wird nach einiger Zeit, die Hauptmenge dieser Säure gefällt (Darstellung von Bromphenylmercaptursäure) (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 309). — Das Spaltungsprodukt $C_9H_{10}BrNSO_2$ dieser Säure durch H_2SO_4 bezeichnen B. und P. als Bromphenylcystin.

Salze: BAUMANN, PREUSSE. — $NH_4.C_{11}H_{11}BrSNO_3$. Prismen, löslich in 34—35 Thln. kalten Wassers. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; löslich in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. heifsem Wasser.

Bromphenylcystin $C_9H_{10}BrNSO_2 = \frac{C_6H_4Br.S}{CO_2H}\rangle C \langle \frac{NH_2}{CH_3}$ (s. S. 788). Verbindet sich auch mit Basen. Löst sich leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge (von 5—6%) in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure. $C_9H_{10}BrNSO_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_4Br.SH + C_3H_4O_3$. Bei der

Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Bromphenylcystin entstehen NH_3, HBr, Thiophenol und Gährungsmilchsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in H_2O und Bromphenylcystoïn. — $Cu(C_9H_9BrNSO_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{10}BrNSO_2.HCl$. Lange, dicke Nadeln oder Säulen. Wird durch Wasser völlig zerlegt.

Bromphenylcystoïn $C_9H_8BrNSO = \frac{C_6H_4BrS.}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{NH}{CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcystin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAUMANN, PREUSSE). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure.

m-Dinitrothiophenol $C_6H_4N_2O_4S = C_6H_3(NO_2)_2.SH$ (SH : NO_2 : NO_2 = 1:2:4). *Bildung.* Aus α-Chlordinitrobenzol und alkoholischem Schwefelwasserstoffanilin (WILLGERODT, *B.* 9, 978); beim Kochen von α-Chlordinitrobenzol mit Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ und Alkohol (90%) (WILLGERODT, *B.* 10, 1686). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 275—280°. Schwer löslich in Alkohol.

Chlornitrothiophenol $C_6H_4ClNSO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).SH$. 1. Nitro-m-Chlorthiophenol (SH : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol (NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6) und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 82). $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ + KHS = $C_6H_3Cl(NO_2).SH$ + KNO_2. — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwer in Essigsäure (von 90%), sehr schwer in Alkohol. Fast unlöslich in CS_2.

2. Nitro-p-Chlorthiophenol (SH : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Dichlor-Nitrobenzol und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—213°. Schwer löslich in Alkohol, CS_2, Ligroïn.

Uebergießt man dieses Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak und leitet H_2S ein, so entsteht ein Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 = (SH.C_6H_3Cl.N)_2S$, den man durch Waschen mit CS_2 vom beigemengten Schwefel befreit und dann aus Eisessig umkrystallisirt. — Der Körper bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure (von 90%), schwer in Alkohol und gar nicht in CS_2. Er verbindet sich mit 2 Mol. Salzsäure. — Erhitzt man den Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$ mit mäßig starker Salpetersäure, so tritt eine lebhafte Oxydation und Bildung von Schwefelsäure ein. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser verflüchtigen sich Nadeln $C_6H_3ClN_2S = C_6H_3Cl\!<\!\frac{N}{S}\!>\!N$. Diese Nadeln schmelzen bei 103,5° und lösen sich leicht in Ligroïn, CS_2, Alkohol, Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW).

Amidothiophenol $C_6H_7NS = C_6H_4(NH_2).SH$. 1. o-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 13, 20). Beim Kochen von Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ mit Schwefel entsteht das Anhydroderivat $C_6H_4\!<\!\frac{N}{S}\!>\!C.C_6H_5$, welches beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Amidothiophenol zerfällt (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — *Darstellung.* Man erhitzt 15—20 Min. lang 1 Thl. Oxalamidothiophenol mit 3 Thln. Kalihydrat auf 200°, neutralisirt das Produkt mit HCl und destillirt das abgeschiedene Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1230). — Nadeln. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 234°. Zerfällt beim Erhitzen mit HJ in Anilin und H_2S. Absorbirt in alkoholischer Lösung leicht Cyan und liefert Oxalamidothiophenol $C_6H_4(NS).C.C(NS).C_6H_4$. Geht durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$ . .) leicht in das Disulfid $[S.(C_6H_4.NH_2)]_2$ über. Beim Behandeln mit Säurechloriden entstehen Anhydrobasen: $NH_2.C_6H_4.SH + C_7H_5O.Cl = NH(C_7H_5O).C_6H_4SH + HCl = C_6H_4\!<\!\frac{N}{S}\!>\!C.C_6H_5 + H_2O + HCl$; ebenso beim Kochen mit Säuren: $NH_2.C_6H_4.SH + CHO.OH = 2H_2O + C_6H_4(NS).CH$ und beim Erhitzen mit Aldehyden oder Nitrilen.

2. m-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 224). — Oelig. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein amorpher, orangerother Körper $C_6H_4(OH)(SH)$ mit sauren Eigenschaften. — $C_6H_7NS.HCl$. Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 232° (BIEDERMANN, *B.* 8, 1675). Sublimirbar. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen gelben, pulvrigen Niederschlag $(C_6H_8NS.HCl)_2.Pt.PtCl_4$ (?) (B.)

Chloramidothiophenol $C_6H_6ClNS = C_6H_3Cl(NH_2).SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Chlonitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1435). — Schmelzp.: 130°. Aus dem Verhalten des salzsauren Salzes gegen Säuren und Säure-

chloride folgt, dass in diesem Chloramidothiophenol die Gruppen NH_2 und SH nicht neben einander gelagert sind. — $C_6H_6ClNS.HCl$. Fleischfarbene Nadeln, die bei 100° alle Salzsäure verlieren.

Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$. *Bildung.* Bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 140, 288). Aus Phenol und P_2S_5 (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Bei der Destillation von Thiophenolblei (KEKULÉ) $(C_6H_5S)_2Pb = (C_6H_5)_2S + PbS$. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ und Aethylnitrit (KRAFFT, *B.* 7, 385). — *Darstellung.* Man behandelt benzolsulfonsaures Natrium mit P_2S_5 und rektificirt das Produkt über pulverförmigem Kupfer (SPRING, KRAFFT, *B.* 7, 385). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 272,5°; spec. Gew. = 1,119 (STENHOUSE). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, in allen Verhältnissen mit Aether, CS_2, Benzol mischbar. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $HgCl_2$; mit $PtCl_4$ entsteht ein schwacher Niederschlag. Wird von Oxydationsmitteln (starker Salpetersäure) in Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$ übergeführt. Leitet man Phenylsulfid durch eine glühende Röhre, so entsteht Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S$, neben Wasserstoff, H_2S, Benzol und einem oberhalb 330° siedenden Körper $C_{18}H_{12}S$ (?), der aus Eisessig in Nadeln krystallisirt und bei 197° schmilzt (GRAEBE, *A.* 174, 186).

Dichlorphenylsulfid $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$. *Bildung.* Beim Chloriren von Phenylsulfid. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Schmelzp.: 88—89°.

Dibromphenylsulfid $(C_6H_4Br)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid und Brom. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KRAFFT). — Blättchen. Schmelzpunkt 109—110°.

Dijodphenylsulfid $(C_6H_4J)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid mit Jod und Jodsäure. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KRAFFT). — Schmelzp.: 138—139°.

Dinitrophenylsulfid $C_{12}H_6N_4SO_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. 1. m-Dinitrophenylsulfid ($S:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) und alkoholischem KHS oder Schwefelammonium (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 77). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, CS_2; schwer löslich in Eisessig, leicht in conc. Salpetersäure. Geht bei der Oxydation in Dinitrosulfon über.

2. Ein isomeres (?) Dinitrophenylsulfid entsteht beim Erhitzen von Bromdinitrobenzol (Schmelzp.: 87°, aus o-Dibrombenzol bereitet) mit Rhodanammonium und wässrigem Alkohol bei 160° (AUSTEN, *B.* 8, 1184).

Dichlordinitrophenylsulfid $C_{12}H_6Cl_2N_2O_4 = (C_6H_3Cl.NO_2)_2S (S:NO_2:Cl = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Diamidophenylsulfid (Thioanilin) $C_{12}H_{12}N_2S = (C_6H_4.NH_2)_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel. $2C_6H_5.NH_2 + S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S + H_2S$ (MERZ, WEITH, *B.* 4, 384). Aus Phenylsulfid durch Nitriren und Reduktion des gebildeten Dinitrophenylsulfids $(C_6H_4.NO_2)_2S$ (KRAFFT, *B.* 7, 384). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel oder Bromschwefel auf Anilin entsteht nur wenig Thioanilin (SCHMIDT, *B.* 11, 1168). — *Darstellung.* Man erhitzt (2 Mol.) Anilin mit (1 At.) Schwefel auf 150—160° und fügt allmählich überschüssige Bleiglätte hinzu. Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand, zur Entfernung des Anilins, mit Wasser destillirt und dann mit verd. HCl ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit viel Wasser übergossen. Aus der wässrigen Lösung entfernt man durch wenig Alkali ein Harz, dann fällt man das Thioanilin durch Natron völlig aus, löst es in Aetheralkohol und schlägt durch verd. H_2SO_4 Thioanilinsulfat nieder (MERZ, WEITH). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Geruchlos. Schmelzp.: 105°. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Schwefel u. s. w. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Weingeist, Aether und heißem Benzol. Wird von conc. HCl und alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und erzeugt Schwefelsäure und Pikrinsäure. Mit Aethylnitrit entsteht Phenylsulfid. Zweisäurige Base. Die Salze reagiren sauer. — Erwärmt man ihre Lösung mit Eisenchlorid, so tritt sehr rasch eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung ein. Beim Erwärmen von Thioanilin mit conc. H_2SO_4 färbt sich die Lösung blau, dann violett. Gießt man die blaue Lösung in Wasser, so nimmt sie eine rothe Farbe an. (Empfindliche Reaktionen, M., W.).

Salze: MERZ, WEITH. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Weingeist, kalter conc. Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$; — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, blättrig-krystallinische Fällung. — $C_{12}H_{12}N_2S.H_2SO_4 + H_2O$.

Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol; — $(C_{12}H_{12}N_2S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2S.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln, wenig löslich in heifsem Wasser.

Diacetylthioanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2S = S(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Thioanilin mit Eisessig. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213,5—215°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Wasser. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift (MERZ, WEITH).

Thiosulfocarbanilid. *Bildung.* Beim Kochen von Thioanilin mit Alkohol und CS_2 entweicht H_2S, und es scheidet sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst und wahrscheinlich aus einem Gemenge von $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2)_2$ und $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH)_2.CS$ besteht (MERZ, WEITH).

Thiosulfanilin $C_{24}H_{22}N_4S_3 = S[C_6H_3(NH_2).S.C_6H_4.NH_2]_2$. *Bildung.* Harziges Nebenprodukt bei der Bildung von Thioanilin durch Kochen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 391). — Helle Flocken. Schmilzt gegen 100°. Löslich in Alkohol und in conc. Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Oxyphenylsulfid $C_{12}H_{10}SO_2 = (OH.C_6H_4)_2S$. *Bildung.* Durch Behandeln von Thioanilin mit salpetriger Säure (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Blättchen. Schmelzp.: 143—144°.

Phenylsulfidsulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure (KRAFFT). — Die Salze krystallisiren gut.

Phenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = (C_6H_5)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (VOGT, *A.* 119, 148) oder besser mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,11—1,12) (OTTO, *A.* 143, 213). Beim Oxydiren von Thiophenol mit Chromsäuregemisch (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Thiophenol oxydirt sich an der Luft rasch zu Phenyldisulfid. Phenyldisulfid entsteht ferner bei der Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf Thiophenol (STENHOUSE, *A.* 149, 250) oder von $SO_3.HCl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). $2C_6H_5.SH + SO_3.HCl = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + HCl$. Bei der Destillation von Thiophenolquecksilber (OTTO, DREHER, *A.* 154, 178). $(C_6H_5S)_2Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg$ (Thiophenolblei zerfällt in Phenylsulfid und PbS). Aus Natriumthiophenol und Jod (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 330). $2C_6H_5.SNa + 2J = (C_6H_5)_2S_2 + 2NaJ$. Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Thiophenol auf 110° (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1589). $C_6H_5.SO_2H + 3C_6H_5.SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Daraus erklärt sich, warum beim Behandeln von sulfinsauren Salzen mit Wasserstoff, in der Hitze, nur Disulfide entstehen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfinsäuren zu Thiophenolen reducirt werden. — Aus Thiophenol und PCl_5 (VOGT). — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Siedep.: 310° (GRAEBE, *A.* 174, 189). Zerfällt bei längerem Kochen in Schwefel und Phenylsulfid. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2, Benzol. Geht durch Zink und verdünnte Schwefelsäure oder durch Zinkstaub oder durch HJ und rothen Phosphor in Thiophenol über. Wird von conc. Salpetersäure zu Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$ oxydirt. Trocknes Chlor wirkt substituirend, mit feuchtem Chlor entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1637). Alkoholisches Kali erzeugt Thiophenol und Benzolsulfinsäure. $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5.SK + C_6H_5.SO_2K + 2H_2O$.

Bromid $(C_6H_5)_2S_2.Br_2$. Phenyldisulfid verbindet sich lebhaft mit Brom (WHEELER, *Z.* 1867, 436). — Blättchen. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Dichlorphenyldisulfid $(C_6H_4Cl)_2S_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) (OTTO, *A.* 143, 111). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Geruchlos. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Wird durch Zink und verd. H_2SO_4 zu Chlorthiophenol reducirt.

p-Dibromphenyldisulfid $(C_6H_4Br)_2S_2$. *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Bromthiophenol an der Luft (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 328). — Blättchen. Schmelzp.: 93,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen Vitriolöl wie p-Bromthiophenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 320).

Diamidophenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = (S.C_6H_4.NH_2)_2$. 1. o-Diamidophenyldisulfid. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Amidothiophenol an der Luft oder rascher in salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Basisch. H_2S, in die warme salzsaure Lösung geleitet, scheidet Schwefel aus und bildet Amidothiophenol. — Das salzsaure Salz bildet Blättchen und löst sich sehr schwer in salzsäurehaltigem Wasser.

2. p-Diamidophenylsulfid. (Pseudodithioanilin). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100° entstehen Dithioacetanilid und Trithioacetanilid.

Aus der Lösung des Produktes in Eisessig krystallisirt zunächst das schwerer lösliche Trithioacetanilid aus. Das Dithioacetanilid zerlegt man durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). — Lange, dünne, grünliche Nadeln (aus viel siedendem Wasser). Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, CS_2, Ligroïn. Zweisäurige Base. — $C_{12}H_{12}N_2S_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln.

Dithiodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2S_2 = S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und Chlorschwefel (HANNIMANN, *B.* 10, 403). — Krystalle. Fast indifferent. Geht beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid über in Dioxydimethylanilin $O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyläther S. 1005).

Dithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_2 = S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Diamidophenyldisulfid. — Undeutliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—217°. Löst sich nur in Eisessig und in siedendem Alkohol.

Dithioanilin (?) $C_{12}H_{10}N_2S_2 = S_2(NH_2.C_6H_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Amidothiophenol (Thioanilin), bei der Einwirkung von Bromschwefel auf eine Lösung von Anilin in Benzol (SCHMIDT, *B.* 11, 1169). — Harzig. Löst sich in conc. Salzsäure.

Trithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_3 = S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Amidophenyldisulfid. — Kleine Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213—214°. Löst sich nur in Alkohol und Eisessig. Wird bei längerem Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure verseift. Das freie Trithioanilin scheint ein Harz zu sein.

Thiobenzolsulfonsäure-Phenylester (Oxyphenyldisulfür) $C_{12}H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 318). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Dieselbe Reaktion erfolgt auch schon beim raschen Einkochen einer wässrigen Lösung von Benzolsulfinsäure und beim Behandeln des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit conc. Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid. Eine kleine Menge der Verbindung wird auch bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf Thiophenol gebildet (OTTO, PAULY, *B.* 9, 1640; 10, 2181). — Lange vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (OTTO, (PAULY). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heifsem Benzol und Alkohol. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thiophenol übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzolsulfonsäure, Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid. $2(C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O = C_6H_5.SO_3H + C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. — Chamäleonlösung oxydirt zu Benzolsulfonsäure (OTTO, PAULY, *B.* 11, 2071). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub tritt Bildung von Benzolsulfinsäure und Thiophenol ein. $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + 2Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + (C_6H_5.S)_2Zn$. Das Umgekehrte dieser Reaktion — eine Synthese des thiosulfonsauren Phenyls aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol — ist bis jetzt nicht geglückt. Es setzen sich Benzolsulfonsäurechlorid und Thiophenolsalz um nach der Gleichung: $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_6H_5S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_6H_5)_2S_2$ (O., P., *B.* 10, 2183). — Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Thiophenol und thiosulfonsaurem Phenyl entstehen Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid. $(C_6H_5)_2S_2O_2 + C_6H_5.SH = C_6H_5.(SO_2H) + (C_6H_5)_2S_2$ (P., O., *B.* 10, 2184; 11, 2071). Mit Zinkthiophenol erfolgt diese Umsetzung in alkoholischer Lösung schon in der Kälte: $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + (C_6H_5S)_2Zn = 2(C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2(C_6H_5)_2S_2$.

Bromid $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phenyldisulfoxyd mit Bromwasser (OTTO, *A.* 145, 319; 149, 110). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Aether. Zerfällt beim Auflösen in heifsem, conc. Ammoniak in Benzolsulfonsäureamid und Phenyldisulfid. $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2Br_2 + 2NH_3 = 2C_6H_5.SO_2.NH_2 + 2(C_6H_5)_2S_2 + 2HBr$.

Trichlorbenzolsulfonsäure-Chlorthiophenolester (Chlorphenyldisulfoxyd) $C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.SO_2S.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 323). — Kleine, vierseitige, rhombische Säulen (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Weingeist. Schmelzp.: 136—138°. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl(SH)$ reducirt.

2. Thiokresole $C_7H_8S = CH_3.C_6H_4.SH$.

1. **Thio-o-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure p-Brom-o-Thiokresol dargestellt und Letzteres 6 Wochen lang, in kalter alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam behandelt (HÜBNER, POST, *A.* 169, 30). — Blätter. Schmelzp.: 15°; Siedep.: 188°. — $(C_7H_7S)_2Pb$. Ziegelrother Niederschlag.

p-Amido-o-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_7H_6.SH.(CH_3 : NH_2 : SH = 1:4:2)$. *Bil-*

dung. Aus dem Chlorid der p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 488). — Schmelzp.: 42°. Riecht schwach mercaptanartig. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Oxydirt sich langsam an der Luft, schneller beim Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure zu Amidotolyldisulfid. — $C_7H_9NS.HCl$. Prismen oder sechsseitige Tafeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. *Darstellung.* Aus Amidothiokresol und Essigsäureanhydrid. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Salzsäure.

Ein isomeres **o-Amido-o-Thiokresol** (?) entsteht durch Reduktion des Chlorides (Schmelzp.: 36°) der zweiten o-Nitrotoluolsulfonsäure (HESS). — Flüssig. Wird von Eisenchlorid nicht oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl + H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

2. **Thio-m-Kresol.** *Bildung.* Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —10° flüssig. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol.

o-Brom-m-Thiokresol $CH_3.C_6H_3Br.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 41). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

p-Amido-m-Thiokresol $C_7H_9NS = CH_3.C_6H_3(NH_2).SH(CH_3 : NH_2 : SH = 1 : 4 : 3)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 492). — Dickflüssiges Oel. Oxydirt sich langsam an der Luft. Liefert beim Kochen mit organischen Säuren Anhydrobasen. — $C_7H_9NS.HCl$. Nadeln.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Aus m-Thiokresol und verd. Salpetersäure (HÜBNER, POST). — Bleibt bei —22° flüssig. Siedet unter Zersetzung.

o-Dibromtolyldisulfid $(CH_3.C_6H_3Br)_2S_2$. *Bildung.* Aus o-Brom-m-Thiokresol und verd. HNO_3 (POST, HÜBNER). — Lange Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol). Schmelzp.: 76—78°. In Alkohol wenig löslich.

3. **Thio-p-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure mit Zink und verd. H_2SO_4 (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). — Grofse Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 43°. Siedep.: 188°. Krystallisirt sehr leicht. Löst sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol. Löst sich beim Erwärmen in conc. H_2SO_4 mit blauer Farbe (Unterschied vom isomeren Benzylmercaptan) (MÄRCKER, *A.* 136, 79). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Toluoldisulfoxyd $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (s. unten) und Toluolsulfonsäure, resp. Nitrotoluolsulfonsäure oxydirt. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Blätter; — $C_7H_7S.HgCl$. Blättchen (MÄRCKER).

Aethyläther $C_9H_{12}S = C_2H_5.SC_7H_7$. *Darstellung.* Aus $(C_7H_7.S)_2Zn$ und Bromäthyl (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flüssig. Siedep.: 220—221°. Spec. Gew. = 1,0016 bei 17,5°.

o-Amido-p-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_7H_6.SH$ $(CH_3 : NH_2 : SH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 490). — Zähflüssiges Oel, das sich an der Luft zu einem krystallisirten Disulfid oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl$. Kurze Nadeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. Schmelzp.: 240° (HESS).

Di-p-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch trockne Destillation von p-Thiokresolblei $(C_7H_7S)_2Pb$ (OTTO, *B.* 12, 1176). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Destillirt unzersetzt über 300°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol und Benzol, in siedendem Eisessig und in Aether. Geht bei der Oxydation, durch Kaliumpermanganat, in Di-p-Tolylsulfon $(C_7H_7)_2SO_2$ über.

Diamidotolylsulfid (Thiotoluidin) $C_{14}H_{16}N_2S = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluidin mit Schwefel auf 140°, unter Zusatz von Bleiglätte (MERZ, WEITH, *B.* 4, 393). — Blätter (aus Weingeist) Schmelzp.: 103°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether, ziemlich leicht in Weingeist. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Lange Prismen. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Wird durch kochendes Wasser, unter Abscheidung von Thiotoluidin, grösstentheils zersetzt.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Eine mit NH_3 versetzte alkoholische Lösung von Thiokresol bleibt an der Luft stehen (MÄRCKER, *A.* 136, 88). Aus p-Thiokresol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). — Grofse Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 43° (B., O.). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

p-Thiotoluolsulfonsaurer Thiotolylester (p-Toluoldisulfoxyd) $C_{14}H_{14}S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.S.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Thiokresol $CH_3.C_6H_4(SH)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (MÄRCKER, *A.* 136, 83). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 13). — Grofse Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 76° (OTTO, LÖWENTHAL, GRUBER, *A.* 149, 102). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Aether. Wird von Zink und Schwefelsäure zu

p-Thiokresol reducirt. Conc. Salpetersäure oxydirt zu Nitrotoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure und Tolyldisulfid $(C_6H_4.CH_3)_2S_2$ ein.

Bromid $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Toluoldisulfoxyd mit Bromwasser (OTTO, GRUBER, LÖWENTHAL, *A.* 149, 105). Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser entsteht p-Toluolsulfonsäurebromid. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt durch wässriges Ammoniak in Toluolsulfamid $C_7H_7SO_2.NH_2$, Tolyldisulfid und HBr. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure, HBr und Tolyldisulfid.

3. **Thioxylenol** $C_8H_{10}S = (CH_3)_2.C_6H_3.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (rohen) Xylolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (YSSEL, *Z.* 1865, 360). — Flüssig. Siedep.: 213°. Spec. Gew. = 1,036 bei 13°. — $(C_8H_9S)_2Hg$. Weiße Schuppen. — $(C_8H_9S)_2Pb$. Gelbes Pulver.

Xyloldisulfoxyd $C_{16}H_{18}S_2O_2 = C_8H_9.SO_2.SC_8H_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylolsulfinsäure mit Wasser auf 150—160° (OTTO, LINDOW, *A.* 146, 239). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Thioxylenol reducirt. Giebt mit Brom ein nicht krystallisirendes Additionsprodukt.

4. **Thiophenole** $C_9H_{12}S = (CH_3)_3.C_6H_2.SH$.

1. **Thiopseudocumenol** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der Pseudocumolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 322). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Siedep.: 325°.

$(C_9H_{11}S)_2Hg$. Farblose Nadeln (aus Alkohol) (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Pseudocumyldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Aus Thiopseudocumenol und Pseudocumolsulfinsäure, mit Alkohol, bei 140° (RADLOFF). — Krystalle. Schmelzp.: 115°.

2. **Thiomesitol** ($CH_3:CH_3:CH_3:SH = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus Mesitylensulfonsäurechlorid mit Zink und H_2SO_4 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Flüssig. Siedep.: 228 bis 229°. Spec. Gew. = 1,0192. — $Hg(C_9H_{11}S)_2$ Nadeln. — $Ag.C_9H_{11}S$. Hellgelber Niederschlag.

Mesityldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Hellgelbe Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 125°.

5. **Thiophenole** $C_{10}H_{14}S = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SH$.

1. **Thiothymol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Thymol und P_2S_5 (FITTICA, *A.* 172, 325). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 0,989. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$ (Schmelzp.: 190°) oxydirt.

$Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. Grünliche, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

2. **Thiocarvakrol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Campher und P_2S_5, neben Cymol $C_{10}H_{14}$ (FLESCH, *B.* 6, 478). Aus Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ und Schwefelphosphor oder aus Cymolsulfonsäurechlorid und Wasserstoff (RODERBURG, *B.* 6, 669; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9975 bei 17,5° (FLESCH). Brom wirkt substituirend. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)SO_3H$ (BECHLER, *J. pr.* (2) 8, 168). — $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (FITTICA, *A.* 172, 327); — $C_{10}H_{13}S.HgCl$. *Darstellung.* Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige, alkoholische Sublimatlösung. — $C_{10}H_{13}S.Ag$. Gelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Gießt man eine alkoholische Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige Silberlösung, so entsteht ein weißer, gelatinöser Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt: $C_{10}H_{13}SAg.AgNO_3$ (FLESCH; FLEISCHER, KEKULÉ).

Methyläther $C_{10}H_{16}S = CH_3S.C_9H_{13}$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 0,986. Beim Ueberleiten über glühendes Kupfer entsteht Dimethylpropylbenzol $(CH_3)_2.C_6H_3(C_3H_7)$(?).

Cymyldisulfid $C_{20}H_{26}S_2 = (C_{10}H_{13})_2S_2$. *Darstellung.* Eine alkalische Lösung von Thiocarvakrol wird mit Jod versetzt (FLESCH, *B.* 6, 480). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

XXIII. Sulfone $R.SO_2.R$.

Die Sulfone entstehen: 1. bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure oder SO_3HCl auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. — 2. Bei der Oxydation der Sulfide R_2S mit Chromsäuregemisch, Chamäleonlösung u. s. w.

$(C_6H_5)_2S + O_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. Wendet man hierbei ein gemischtes Sulfid an (Aether eines Thiophenols), so entsteht ein gemischtes Sulfon: $C_2H_5.S.C_6H_5 + O_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. Namentlich die Oxydation der Sulfide, in eisessigsaurer Lösung, durch $KMnO_4$ eignet sich besonders zur Darstellung von Sulfonen (OTTO, *B.* 13, 1275). — 3. Beim Erhitzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). $C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. — 4. Beim Versetzen der Sulfonsäurechloride mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). $C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl$. — 5. Beim Behandeln von Alkalisalzen der Sulfinsäuren mit Alkylbromiden. $(C_6H_5.SO_2Na + C_2H_5Br = NaBr + C_6H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274).

Die Sulfone sind fest, kaum löslich in Wasser und verflüchtigen sich nur bei hoher Temperatur. Sie sind indifferent, sehr beständig und werden von Alkalien und (gewöhnlichen) Säuren nicht angegriffen. Selbst Chlor und Chlorphosphor PCl_5 sind, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Einwirkung, und nur beim Erhitzen erfolgt eine Zerlegung des Moleküls: $(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5Cl$.

1. **Phenylsulfon** (Sulfobenzid) $C_{12}H_{10}SO_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Benzol und SO_3 oder $H_2S_2O_7$ (MITSCHERLICH, *A.* 12, 208); aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP, *Z.* 1869, 41). Bei der Oxydation von Phenylsulfid mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *A.* 140, 290; KEKULÉ, *Z.* 1867, 195). Bei der Destillation von Benzolsulfonsäure (FREUND, *A.* 120, 81). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO). — *Darstellung.* Aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP). — Man löst überschüssiges Benzol in rauchender Schwefelsäure (BERTHELOT, *B.* 9, 349). — Monokline Prismen (aus Benzol), Blättchen (aus Alkokol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 128—129° (FREUND; OTTO, *A.* 136, 160). Destillirt bei hoher Temperatur. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, ziemlich löslich in Benzol. — Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Benzolsulfonsäure über. PCl_5 wirkt bei 160—170° nach der Gleichung ein: $(C_6H_5)_2SO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl + C_6H_5SO_2Cl + PCl_3$ (OTTO). Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erhitzen im Chlorstrome auf 130°. Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht $C_6H_5Cl_7$ u. s. w. (OTTO, *A.* 141, 93). Wirkt Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Sulfobenzid ein, so entsteht gechlortes Sulfobenzid. — Wird von einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen (OTTO, *A.* 145, 37).

Chlorsulfobenzid $C_{12}H_9ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus C_6H_5Cl, $C_6H_5.SO_2Cl$ und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2067). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 93°.

Dichlorsulfobenzid $C_{12}H_8Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. 1. m-Dichlorsulfobenzid ($C_6H_5.SO_2.C_6H_3Cl_2$?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor, auf mit Jod versetztes, Sulfobenzid (GRUBER, OTTO, *A.* 149, 180). — Dickliches, terpentinartiges Oel. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

2. p-Dichlorsulfobenzid. *Bildung.* Entsteht, neben viel Chlorbenzolsulfonsäure, aus Chlorbenzol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065); aus C_6H_5Cl und SO_3 (OTTO, *A.* 145, 28). — Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., O.); 140—141° (O.). Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140—150° in Chlorbenzolsulfonsäure über. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Benzol, Chlorbenzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure.

p-**Dibromsulfobenzid** $C_{12}H_8Br_2SO_2 = (C_6H_4Br)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321) oder SO_3 (NÖLTING, *B.* 8, 594). Lässt sich durch Behandeln eines Gemisches von C_6H_5Br und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium darstellen (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065 u. 2067). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 172° (B., O.). Siedet unzersetzt. In heifsem Alkohol schwer löslich.

Nitrosulfobenzid $C_{12}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 208). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Zersetzt sich bei 250° vollständig. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Dinitrosulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_6 = [C_6H_4(NO_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Sulfobenzid und Salpeterschwefelsäure; auch bei anhaltendem Kochen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 211). Aus Nitrobenzol und SO_3 (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 79). Entsteht nicht beim Behandeln eines Gemenges von Nitrobenzol und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium (BECKURTS, OTTO). — Sehr kleine, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (Unterschied von Nitrosulfobenzid). Leicht löslich in heifsem Eisessig, wenig in Aether. Schmelzp.: 164° (G.), 197° (S., N.).

Tetranitrosulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{10} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. *Bildung.* Bei 6-stündigem

Erhitzen von m-Dinitrophenylsulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) auf 120° im Rohr (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 78). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240—241°. Fast unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig.

Amidosulfobenzid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Aus Nitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE, *A.* 100, 209). — Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $C_{12}H_{11}NSO_2.HCl$. Röthliche, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{11}NSO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblich-brauner Niederschlag, löslich in kaltem Alkohol.

Diamidosulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = [C_6H_4(NH_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE). — Kleine vierseitige Prismen. Schmelzp.: 168° (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 80). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht beim Erwärmen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl$. Vierseitige rhombische Prismen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl.PtCl_4$. Braunrother Niederschlag.

Dimethylamidosulfobenzid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 10, 1742), neben einem blauen Farbstoff (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275) und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (M., M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in CH_3Cl, Anilin und Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in Dimethylanilin und Thiophenol $C_6H_5(SH)$ gespalten. Giebt mit rauchender Salpetersäure Pentanitrodimethylanilin und Nitrobenzolsulfonsäuren.

Diacetamidosulfobenzid $C_{16}H_{16}N_2SO_4 = SO_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid $OC_2H_5.SO_2.Cl$ auf Acetanilid (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 459). — Nadeln (aus Aether). Giebt bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon.

Sulfobenzidsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_5 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Sulfobenzid und SO_3HCl bei 120° (OTTO, KNOLL, *B.* 11, 2075). — $Na.C_{12}H_9S_2O_5$ (bei 110°). — $(C_{12}H_9S_2O_5)_2Ba$ (bei 150°).

Sulfobenziddisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_8 = [C_6H_4(SO_3H)]_2SO_2$ (?). *Bildung.* Aus Sulfobenzid und 2 Mol. $SO_3.HCl$ bei 120° (OTTO, *B.* 12, 214). — $C_{12}H_8S_3O_8.Ba + 5H_2O$. Krystalle.

Aethylphenylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenoläthyläther $C_6H_5S.C_2H_5$ und Chamäleonlösung (1 Thl. $KMnO_4$ auf 30 Thle. H_2O) bei 100° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457) Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl (OTTO, *B.* 13, 1274). — Dicke, monosymmetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen.

Aethylenphenylsulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiophenoläthylenäther $(C_6H_5.S)_2.C_2H_4$ mit Chromsäure (EWERLÖF, *B.* 4, 717). Aus benzylsulfinsaurem Natrium und Aethylenbromid (OTTO, *B.* 13, 1280). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179,5—180° (O.). Nicht leicht löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig.

Phenylsulfinessigsäure $C_8H_8SO_3 = C_6H_5.SO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylthioglykolsäure $C_6H_5.S.CH_2.CO_2H$ (S. 1052) mit $KMnO_4$ (CLAËSSON, *Bl.* 23, 446). — Krystalle. Schmelzp.: 74°. Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

Phenylsulfonessigsäure $C_8H_8SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylthioglykolsäure und überschüssigem $KMnO_4$ (CLAËSSON). Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisirten Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 833). $C_6H_5.SO_2Na + Cl.CH_2.CO_2Na = C_8H_7SO_4.Na + NaCl$. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 109° (C.); 110—111° (G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. — $Cu(C_8H_7SO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

2. **p-Tolylsulfon** (Sulfotoluid) $C_{14}H_{14}SO_2 = p\text{-}(CH_3.C_6H_4)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Toluol und SO_3 (OTTO, GRUBER, *A.* 154, 193). Aus p-Toluolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 bei 150—170° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 584). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2068). Bei der Oxydation von Di-p-Tolylsulfid $(CH_3.C_6H_4)_2S$ mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung (OTTO, *B.* 12, 1177). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 158° (B., O.). Siedep.: 404,6—405,2° bei

713,9 mm (CRAFTS, *B.* 12, 1177). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leichter in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrome scheinen Substitutionsprodukte zu entstehen (O., G.).

Aethyl-p-Tolylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Alkohol und C_2H_5J. Durch Oxydation von Aethyl-p-Tolylsulfid mit $KMnO_4$ (OTTO, *B.* 13, 1276). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol.

p-Tolylsulfonessigsäure $C_9H_{10}SO_4 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisirten Lösungen von p-Tolylsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 834). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_9H_9SO_4$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser)

Phenyltolylsulfon $C_{13}H_{12}SO_2$ = p-$C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 oder aus p-Toluolsulfonsäure, Benzol und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2068). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 1,62 Thl. (B., O.). Geht durch Oxydationsmittel in p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_6H_5(SO_2).C_6H_4.CO_2H$ (s. Benzoësulfonsäure) über.

Dimethylamidophenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{17}N_2SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und p-Toluolsulfochlorid $C_7H_7SO_2.Cl$, neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1793). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in CH_3Cl, Anilin, Toluol und H_2SO_4. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thio-p-Kresol und Dimethylanilin gespalten.

3. **Phenylxylylsulfon** $C_{14}H_{14}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, m-Xylol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 80°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sulfoxylid $[C_6H_3(CH_3)_2]SO_2$ und **Tolylxylylsulfon** $CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$ — s. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069.

XXIV. Oxysulfone $(OH.C_nH_{2n-8})_2SO_2$.

Bis jetzt ist nur ein Glied aus dieser Körperklasse dargestellt: das Oxysulfobenzid (Oxyphenylsulfon) $(OH.C_6H_4)_2SO_2$. Man erhält es beim Erhitzen von Phenol mit conc. Schwefelsäure. Es ist ein krystallisirter, nicht flüchtiger Körper, in welchem der Wasserstoff der HO-Gruppe durch Metalle u. s. w. vertreten werden kann. Chlor, Brom u. s. w. wirken sehr leicht ein und erzeugen Substitutionsprodukte, die sich wie kräftige zweibasische Säuren verhalten. Es lassen sich zwei Atome Wasserstoff in jedem C_6H_4-Rest vertreten. Während so aus dem Oxysulfobenzid z. B. leicht ein Tetrabromderivat bereitet werden kann $(OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$, wird aber aus den Aethern des Oxysulfobenzids nur ein Dibromprodukt erhalten, wie $(CH_3O.C_6H_3Br)_2SO_2$ u. s. w. — Vielleicht lässt sich Oxysulfobenzid durch Oxydation von Oxyphenylsulfid $(OH.C_6H_4)_2S$ (S. 1056) darstellen.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4 = (OH.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit conc. H_2SO_4 (GLUTZ, *A.* 147, 52). — *Darstellung.* 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure werden, im Oelbade, 3—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt und dann die noch warme Masse allmählich in wenig Wasser gegossen. Den Niederschlag filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus Wasser um (ANNAHEIM, *A.* 172, 36).

Lange prismatische Krystallnadeln (aus Wasser), orthorhombische Prismen (aus Eisessig). Spec. Gew. = 1,3663 bei 15° (ANNAHEIM, *B.* 9, 1149). Schmelzp.: 239° (A.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem, sowie in Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und zerlegt in der Hitze kohlensaure Salze. — Reduktionsmittel sind ohne Wirkung. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 180—190° entstehen Phenolsulfonsäure und Phenoldisulfonsäure, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180—190° wird Phenoltrisulfonsäure gebildet.

Salze: GLUTZ. — $NH_4.C_{12}H_9SO_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Oxysulfobenzid in über-

schüssigem NH_3. — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert beim Erwärmen alles NH_3. — $Na.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. — $Ag.C_{12}H_9SO_4$; — $Ag_2.C_{12}H_8SO_4$.

Methyläther $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxysulfobenzid mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist (ANNAHEIM, *A.* 172, 45). Beim Erhitzen von Anisol $CH_3O.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 74, 311). — Quadratische, dünne Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 auf 160—180° Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ und -disulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

Aethyläther $C_{16}H_{18}SO_4 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.SO_2$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (ANNAHEIM). — Quadratische Krystallblättchen. Schmelzp.: 159°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem und in Aether.

Isoamyläther $C_{22}H_{30}SO_4 = (C_5H_{11}O.C_6H_4)_2.SO_2$. Blättchen. Schmelzp.: 98°. Löslichkeit wie beim Aethyläther (ANNAHEIM).

Acetyloxysulfobenzid $C_{16}H_{14}SO_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid und Chloracetyl bei 130° (GLUTZ). — Nadeln. Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird beim Kochen mit Natron verseift.

Tetrachloroxysulfobenzid $C_{12}H_6Cl_4SO_4 = (OH.C_6H_2Cl_2)_2.SO_2$. *Darstellung.* Ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. $KClO_3$ wird allmählich mit 120—150 Thln. Salzsäure übergossen. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus verd. Alkohol um (ANNAHEIM). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 288—289°. Spec. Gew. = 1,7774 bei 16° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether.

Dibromoxysulfobenzidmethyläther $C_{14}H_{12}Br_2SO_4 = (CH_3O.C_6H_3Br)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzidmethyläther und Brom (A.). — Blättchen. Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Brom nicht weiter angegriffen.

Der **Aethyläther** $(C_2H_5O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ bildet bei 183° schmelzende Blättchen; — der **Isoamyläther** $(C_5H_{11}O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ schmilzt bei 100° und krystallisirt ebenfalls in Blättchen.

Tetrabromoxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_4SO_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Brom (A.). — Kurze, dicke, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 278—279° unter ziemlich starker Bräunung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Spec. Gew. = 2,3775 bei 17° (A. *B.* 9, 1150).

Tetrajodoxysulfobenzid $C_{12}H_6J_4SO_4 = (OH.C_6H_2J_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid, Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (A.). — Mikroskopische Krystallnadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Unlöslich in kaltem Alkohol, spurenweise löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Spec. Gew. = 2,7966 bei 19° (A., *B.* 9, 1150).

Dinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_8 = (OH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxysulfobenzid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2—1,3) auf 70—80° (GLUTZ, *A.* 147, 59). Man wäscht das Produkt mit heißem Wasser. — Mikroskopische, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht, jene der schweren Metalle schwer löslich in Wasser. — Mit Chloracetyl kann auch ein Acetylderivat dargestellt werden. Dasselbe wird aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von Natronlauge verseift. — $Na_2.C_{12}H_6N_2SO_8$. — $Ba.\bar{A}$ (bei 110°). Gelbrothe, krystallinische Krusten. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther $C_{14}H_{12}N_2SO_8 = (CH_3O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxysulfobenzid-Methyläther in rauchender Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 49). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich spurenweise darin in der Hitze. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Aethyläther $C_{16}H_{16}N_2SO_8 = (C_2H_5O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether (A.).

Isoamyläther $C_{22}H_{28}N_2SO_8 = (C_5H_{11}O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Sechsseitige Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 150—151° (A.).

Nitrooxysulfobenzidanilid $C_{24}H_{18}N_4SO_6 = (C_6H_5.NH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 2 Thln. Anilin (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — Rothe, orthorhombische Prismen (aus Anilin). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Benzol unter Abgabe von Anilin.

Tetranitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{12} = [OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 10—15 Minuten lang auf 70—80° (ANNAHEIM, *B.* 11, 1668). — Strohgelbe, feine Nadeln

(aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 253°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Starke Säure. — $Na_2.C_{12}H_4N_4SO_{12}$. — $K_2.\bar{A}$. Röthlichgelbe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. — Verbindung mit Essigsäure $[OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2 + 2C_2H_4O_2$. Tetranitrooxysulfobenzid löst sich äufserst leicht in siedendem Eisessig. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Nadeln.

Dibromdinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)Br]_2.SO_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Dinitrooxysulfobenzid in CS_2 mit Brom (ANNAHEIM, *B.* 9, 660). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Schwer löslich in Weingeist, leicht in siedendem Eisessig. — $Na_2.C_{12}H_4Br_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Feine, gelbrothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Dijoddinitrooxysulfonbenzid $C_{12}H_6J_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)J]_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jod und Quecksilberoxyd (ANNAHEIM, *B.* 9, 661). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 294—295°. Unlöslich in Weingeist. — $Na_2.C_{12}H_4J_2N_2SO_8 + 2H_2O$.

Diamidooxysulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_4 = (OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — *Darstellung* s. ANNAHEIM, *B.* 8, 1063. — Grofse Krystalle (aus Wasser). — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ + 2H_2O$. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kurze dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Methyläther $C_{14}H_{18}SO_4J_2 = (CH_3O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzidmethyläther mit Jodphosphor und Wasser (ANNAHEIM, *A.* 172, 50). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethyläther $C_{16}H_{22}SO_4J_2 = (C_2H_5O.C_6H_3.NH_2)_2SO_2.2HJ$. Nadeln.

Tetrazooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_4 = (OH.C_6H_2.N_2)_2SO_2$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 15 Thln. salzsaurem Diamidooxysulfobenzid in 70 Thln. absol. Alkohol mit 15 Thln. Amylnitrit (ANNAHEIM, *B.* 8, 1060). — Sechsseitige, goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Weingeist, löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Färbt sich am Lichte rasch roth. Verpufft stark bei 120°.

XXV. Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-7}O.SO_3H$.

Die Phenole verbinden sich noch leichter wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren. Schon bei Digestion mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen die Phenole völlig in Sulfonsäuren über. Erhitzt man stärker, so werden Disulfonsäuren und Oxysulfone gebildet. Mit rauchender Schwefelsäure und Phenol wird, bei 190°, sogar eine Trisulfonsäure erhalten. — Die Phenolsulfonsäuren sind kräftige und sehr beständige Säuren, die nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Schwefelsäurerest abgeben und dann Oxyphenole $C_nH_{2n-8}(OH)_2$ liefern.

Eine Reihe isomerer Phenolschwefelsäuren erhält man beim Behandeln von Phenolalkalisalzen mit pyroschwefelsaurem Kalium ($K_2S_2O_7$).

$HO.C_6H_4.SO_3H$	$C_6H_5O.SO_3H$
Phenolsulfonsäure	Phenolschwefelsäure.

Die Phenolschwefelsäuren sind merkwürdig durch ihr Vorkommen im Harn. Sie sind beständig gegen Alkalien, zerfallen aber leicht beim Digeriren mit Mineralsäuren in Phenole und Schwefelsäure. Beim Erhitzen für sich gehen sie in die beständigeren Phenolsulfonsäuren über.

Der Wasserstoff der OH-Gruppe in den Phenolsulfonsäuren kann durch Metalle oder Alkyle vertreten werden, unter denselben Bedingungen wie in den Phenolen selbst. Die Alkylsulfonsäuren z. B. $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ erhält man sehr leicht beim Behandeln der Phenoläther mit Schwefelsäure; oder man erhitzt die Phenolsulfonsäuren mit (2 Mol.) Alkali und dem Alkyljodür. Die Alkylsulfonsäuren verhalten sich ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. — Die Phenolsulfonsäuren theilen mit den Phenolen die Eigenschaft leicht Substitutionsprodukte zu liefern. Man erhält solche durch direktes Chloriren, Nitriren u. s. w. der Phenolsulfonsäuren oder durch Behandeln der substituirten Phenole mit Schwefelsäure. Je mehr negative Elemente oder Gruppen in die Phenolsulfonsäuren eintreten, um so leichter wird der Wasserstoff des OH-Restes durch Metalle vertretbar. In demselben Mafse verlieren aber auch die substituirten Phenolsulfonsäuren an Beständigkeit. Durch überschüssiges Chlor, Salpetersäure u. s. w. wird der SO_3H-

Rest aus Phenolsulfonsäuren verdrängt. Namentlich Salpetersäure bewirkt leicht eine solche Spaltung. Dies Verhalten giebt eine bequeme und vortheilhafte Darstellungsmethode der höher nitrirten Phenole ab. Da starke Salpetersäure zu heftig auf Phenole einwirkt, so löst man das Phenol in conc. Schwefelsäure und behandelt das Produkt allmählich mit überschüssiger Salpetersäure. Man gelangt nun rasch und gefahrlos zum Endprodukt der Nitrirung (Darstellung von Pikrinsäure u. s. w.).

1. Phenolsulfonsäuren $C_6H_6SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3H$.

1. **o-Säure.** *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von Phenol mit conc. Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 199). Bleibt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird zunächst wesentlich o-Säure gebildet. Erwärmt man so bildet sich p-Säure und bei längerem Erwärmen auf 100—110° ist schliefslich nur p-Säure vorhanden (KEKULÉ, *B.* 2, 330; vrgl. POST, *A.* 205, 64). — *Darstellung.* Gleiche Theile Phenol und conc. Schwefelsäure werden gemischt und nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleioxyd und stellt dann Kalisalze dar. Erst krystallisirt das p-sulfonsaure Salz in wasserfreien Blättchen, später das o-Salz in wasserhaltigen Prismen (KEKULÉ). — Man stelle möglichst grofse Krystalle dar und lasse dieselben kurze Zeit an der Luft liegen. Das o-Salz verwittert allein und kann dann ausgelesen werden (POST). —

Die freie o-Phenolsulfonsäure geht beim Erwärmen in die p-Säure über (KEKULÉ, *B.* 2, 330). Je höher dabei erhitzt wird, um so schneller erfolgt die Umwandlung (POST). Beim Schmelzen der o-Säure mit Aetzkali (oder mit Aetznatron DEGENER, *J. pr.* (2) 20, 301) entsteht wenig Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973). In der Kalischmelze wird aufserdem etwas δ-Diphenol gebildet (HERZIG, *M.* 1, 668). Behandelt man o-phenolsulfonsaures Kalium mit Chlorbenzoyl, so wird Chlorkalium abgeschieden, und man erhält, nach dem Zusatz von Aether, Phenylbenzoat $C_6H_5.C_7H_5O_2$. Wirkt Chlorbenzoyl auf das p-Salz ein, so wird HCl abgeschieden, und man erhält das Kaliumsalz der Benzoylphenolsulfonsäure $C_7H_5O.OC_6H_4.SO_3K$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 77; 1869, 296) — Salze: BARTH, SENHOFER. —

$NaC_6H_5SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, rhombische, flache Nadeln. Krystallisirt wahrscheinlich auch wasserfrei; wenigstens liefern die Krystalle $K.\bar{A} + 2H_2O$ beim Umkrystallisiren nicht wieder Krystalle mit $2H_2O$ (HERZIG). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Tafeln. Einmal ausgeschieden, löst es sich sehr schwer.

2. **m-Säure.** *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von m- (oder p-)benzoldisulfonsaurem Kalium mit (3 Thln.) Aetzkali auf 170—180° (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 969). $C_6H_4(SO_3K)_2 + KHO = C_6H_4(OH)(SO_3K) + K_2SO_3$. Aus m-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure(?) (BERNDSEN, *A.* 177, 90). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nadeln. Sie verliert im Vacuum oder bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Kali auf 250° wird glatt Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$ gebildet.

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Flache Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppige Masse. Schmelzp.: 200—210°; — $K_2.C_6H_4SO_4 + H_2O$. Entsteht beim Versetzen des Monokaliumsalzes mit alkoholischem Kali. — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, hellgrüne Tafeln.

Nach SOLOMANOW (*Z.* 1869, 294) soll eine kleine Menge m-Phenolsulfonsäure auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, in der Kälte, entstehen, was KEKULÉ, (*B.* 2, 331) bestreitet. SOLOMANOW's Angaben stimmen jedenfalls mit den Beobachtungen von BARTH und SENHOFER nicht überein. Das Kaliumsalz enthält nach S. $2\frac{1}{2}H_2O$ und schmilzt nicht bei 240°. Andererseits hat KEKULÉ beim Schmelzen seiner p-Phenolsulfonsäure mit Kali Resorcin erhalten. Reine p-Phenolsulfonsäure giebt aber bei dieser Reaktion kein Resorcin, dies thut nur m-Phenolsulfonsäure. Die Möglichkeit der Bildung von m-Phenolsulfonsäure aus Phenol und Schwefelsäure ist daher nicht ausgeschlossen.

3. **p-Säure.** *Bildung.* Aus Phenol und Schwefelsäure in der Wärme (s. o-Phenolsulfonsäure). Aus Phenol und SO_3HCl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N$ mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 148). — Die freie Säure ist ein Syrup. Ihr Kaliumsalz wird von Kali erst über 320° angegriffen; dabei entsteht kein Resorcin (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973; vrgl. KEKULÉ, *Z.* 1867, 643); auch nicht beim Schmelzen mit Natron. (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 309). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$, p-Dichlorbenzol und p-Chlorphenolphosphorsäurechlorid $C_6H_4ClO.POCl_2$ (KEKULÉ, *B.* 6, 943). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet (SCHRADER, *B.* 8, 760). — Salze: BARTH, SENHOFER. — MENZNER, (*A.* 143, 175) stellte

Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar. Dieselben werden daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. — $NH_4.C_6H_5SO_4$ (M.). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. — $K.\bar{A}$. Sechsseitige Tafeln. Rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Schmilzt nicht bei 260° (B., S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (FREUND, *A.* 120, 85). Löslich in $2^1/_4$ Thln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* 144, 296); — $Ba.C_6H_4SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. Entsteht beim Versetzen des einbasischen Baryumsalzes mit heifsem Barythydrat (STÄDELER). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (B., S.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FREUND). — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Dicke, blaue Platten (B., S.). — $Ag.\bar{A}$ (SCHMITT, *A.* 120, 151).

p-phenolsulfonsaures Anilin krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen und ziemlich leicht in kaltem. Das Salz schmilzt bei 170° und zerfällt in höherer Temperatur glatt in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (KOPP, *B.* 4, 978; PRATESI, *B.* 4, 970). $C_6H_7N.C_6H_5O.SO_3H = NH_2.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.OH$. — Das Anilinsalz der o-Phenolsulfonsäure zerfällt in gleicher Weise (KOPP). — o-Toluidinsalz. Tafelförmige Prismen. Schmilzt gegen 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Thle. Salz (LECCO, *J.* 1874, 747). — p-Toluidinsalz. Prismen. Schmelzp.: 202°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,18 Thle. (LECCO).

Phenolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Mischen von SO_3HCl mit 2 Mol. Phenol (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 169; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). — Syrup. Zerfällt beim Lösen in Wasser in Phenol und Phenolsulfonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Spec. Gew. = 1,25 (M.).

Anhydrid der Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = (SO_3H).C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (p-?) Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 178, 171; vrgl. MAIKOPAR, *Z.* 1869, 299). — Man destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Er wird hierauf in viel Wasser, in der Wärme, gelöst und durch $^1/_4$ Vol. Salzsäure und Abkühlen auf 0° ausgefällt. — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Aether, äufserst wenig löslich in verdünnten Säuren. Verhält sich wie Gerbsäure: fällt Albuminate und Alkaloïde, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Einbasische Säure. Das Kalium- und Natriumsalz sind orangefarben, glasartig, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{12}S_2O_8 = C_{12}H_9(C_2H_3O)S_2O_7$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{10}S_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in viel Wasser und daraus durch Säuren und Salze fällbar.

p-Phenolsulfonsäure(?). Beim Kochen des Diazoderivates der Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser entsteht eine Phenolsulfonsäure, welche beim Kochen mit Chromsäuregemisch Chinongeruch entwickelt, und deren Salze mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben. $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + N_4 + O$ (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348).

$K.C_6H_5SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

4. **Phenylschwefelsäure** $C_6H_5O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Harne vom Menschen und Hunde (BAUMANN, *B.* 9, 55; *H.* 2, 335). — *Bildung.* Innerlich eingenommenes Phenol erscheint im Harn als Phenylschwefelsäure (BAUMANN). — *Darstellung.* 100 Thle. Phenol und 60 Thle. KHO werden in 80—90 Thln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stunden lang auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem Alkohol (von 95%) extrahirt (BAUMANN, *B.* 11, 1907). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. In wässriger oder alkoholischer Lösung zerfällt sie rasch in Phenol und Schwefelsäure. — Das Kaliumsalz $K.C_6H_5SO_4$ krystallisirt aus starkem Alkohol in Blättchen, aus Alkohol von 60% in rhombischen Tafeln (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Es löst sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, etwas leichter in siedendem. Sehr beständig gegen Alkalien: wird von conc. Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf über 100°. Das trockne Salz zersetzt sich zum Theil schon unter 100°; bei 150—160° geht es unter Schmelzung völlig in das isomere p-phenolsulfonsaure Kalium über. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$ (*B.* 9, 1908). — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure (OH:SO_3H:SO_3H = 1:2:4?). *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfat und conc. Schwefelsäure (GRIESS, *A.* 137, 69). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1866, 693). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade erhitzt, bis SO_2 auftritt. Dann verdünnt man

mit Wasser und sättig mit Baryt. Aus der Lösung krystallisirt disulfonsaures Baryum (KEKULÉ, *Lehrb. d. org. Chemie* 3, 236). — Die freie Säure krystallisirt in warzig gruppirten Nadeln. Sie ist zerfliefslich und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Mit Salpetersäure liefert sie schon in der Kälte Pikrinsäure. Die freie Säure und ihr Baryumsalz geben mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung (STÄDELER, *A.* 144, 299). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ und Brenzkatechinsulfonsäure und beim Schmelzen mit Aetznatron dieselben Produkte, sowie Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260).

Salze: WEINHOLD, *A.* 143, 58; vrgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 270. Die zweibasischen Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die dreibasischen Salze lösen sich schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Prismen (W.). Hält $1H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem (1 Thl. löst sich in 5,1 Thle. Wasser von 15°) (STÄDELER). Fast unlöslich in Alkohol; — $Ba_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heifsen Lösung des Dibaryumsalzes mit Barythydrat in undeutlichen Krystallen mit $3H_2O$ aus. Schwerlöslich in Wasser; löst sich viel leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt daraus mit $6H_2O$ (STÄDELER; vrgl. GRIESS). — $Pb_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Eine heifse Lösung des Dibleisalzes scheidet beim Erkalten Schuppen des Tribleisalzes ab. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. — $Ag_2.C_6H_4S_2O_7$. Warzen oder Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GRIESS).

2. β-Säure. *Bildung.* Man erhitzt ½ Stunde lang Phenoltrisulfonsäure mit etwas Wasser und 3 Thln. Kali auf 150° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Syrupöse Masse; zersetzt sich beim Trocknen. Geht beim Erhitzen mit Kali auf 240° in eine Dioxybenzolsulfonsäure über. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser.

Phenoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_3$ ($OH : SO_3H : SO_3H : SO_3H$ = 1:2:4:6?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 6 Thln. Phenol mit 30 Thln. Vitriolöl und 15 Thln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, *A.* 170, 110). Aus Oxysulfobenzid $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ und (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure bei 180—190° (ANNAHEIM, *A.* 172, 30). — Die freie Säure krystallisirt im Vacuum, über Schwefelsäure, in Nadeln oder kurzen Prismen. Sie hält bei 100° noch $3\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Sie ist sehr zerfliefslich und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, wohl aber von Bromwasser. Giebt beim Erhitzen mit Kali β-Phenoldisulfonsäure.

Salze: SENHOFER. — $Na_3.C_6H_3S_3O_{10} + 3H_2O$. — $K_3.C_6H_3S_3O_{10} + 4H_2O$. Tafeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; — $K_4.C_6H_2S_3O_{10} + 2H_2O$. Lange flache Nadeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 4H_2O$. Schuppen. Hält $10H_2O$ (ANNAHEIM). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 7H_2O$. — $Pb_2.C_6H_2S_3O_{10}.2Pb(OH)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Phenoltetrasulfonsäure (?) $OH.C_6H(SO_3H)_4$ (?). *Bildung.* Bei 3 stündigem Erhitzen von 1 Thle. Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, *A.* 172, 33). — $C_6H_2O(SO_3K)_4$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenoltetrasulfonschwefelsäure $OH.C_6(SO_3H)_4(SO_4H)$ — s. Hydrochinon.

Sulfonsäuren der Phenoläther. **Anisolsulfonsäuren** $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen p- und o-Anisolschwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 201; CAHOURS, *A.* 52, 33). Beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid $(CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$ mit Schwefelsäure auf 160—180° entsteht Anisolschwefelsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47), wahrscheinlich die p- und o-Säure. Eine Trennung der beiden isomeren Säuren ist nicht gut ausführbar. Rein erhält man jede der Säuren, wenn man p- oder o-phenolsulfonsaures Kalium mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist im Rohr erhitzt (KEKULÉ). — Beide Kalisalze $CH_3O.C_6H_4.SO_3K$ krystallisiren in flachen Nadeln, lösen sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Das o-Salz ist löslicher als das p-Salz. — $(CH_3O.C_6H_4.SO_3)_2Ca + 4H_2O$. Lange Nadeln (ANNAHEIM).

Anisoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Anisol oder Anissäure und rauchender Schwefelsäure (ZERVAS, *A.* 103, 342). Aus Methyloxysulfobenzid und conc. Schwefelsäure bei 160—180°, neben Anisolmonosulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47). — $CH_3O.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle (A.). Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (Z.).

Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das p- und o-Derivat werden aus p- oder o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Kali, Jodäthyl und Alkohol erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1867, 200). — p-phenetolsulfonsaures Kalium krystallisirt aus Alkohol in langen platten Nadeln, das o-Salz in Blättchen. Dieses ist in Alkohol weit

löslicher als das p-Salz. — Beim Behandeln von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ mit conc. Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das schwerer lösliche Baryumsalz (der p-Säure?) $(C_2H_5OC_6H_4.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und wenig in heißem. — Das leichter lösliche Baryumsalz (der o-Säure?) ist amorph und sehr leicht löslich (OPL, LIPPMANN, *Z.* 1869, 470).

Phenetoldisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von diazobenzoldisulfonsaurem Kalium (aus Anilin-o-Disulfonsäure dargestellt) mit absolutem Alkohol, unter Druck. $C_6H_3N_2S_2O_6.K + C_2H_6O = C_2H_5O.C_6H_4.S_2O_6.K + N_2$ (ZANDER, *A.* 198, 25). — Sehr zerfließliche, feine Nadeln. — $K_2.C_8H_8S_2O_7 + H_2O$. — Ba.Ä + $2H_2O$ oder + $3H_2O$. Krystallisirt beim raschen Eindampfen mit $2H_2O$, sonst mit $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106—108°.

Amid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 233°.

Aethylendiphenolsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_8 = C_2H_4.(OC_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenphenyläther und conc. H_2SO_4 bei 120° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3)_2Ba$ (bei 120°). Krystallpulver, in siedendem Wasser wenig löslich. — Pb.Ä (bei 120°). Blätter, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem.

Phenyloxyddisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = O(C_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure auf 100° (FITTIG, *A.* 125, 329; HOFFMEISTER, *A.* 159, 204). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei langem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Reaktion. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_7 + xH_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba.Ä. (bei 120°) Krystallpulver. Löst sich in heißem Wasser nur wenig mehr als in kaltem. Das trockne Salz löst sich nur langsam in Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Ag_2.Ä. Warzen, leicht löslich in Wasser (H.).

Sulfonsäuren der substituirten Phenole.

Chlorphenolsulfonsäuren $C_6H_5ClSO_4 = OH.C_6H_3Cl.SO_3H$. 1. γ oder o-Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5ClSO_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Chlorphenol mit rauchender Schwefelsäure. Wirkt letztere in der Kälte auf Chlorphenol ein, so entsteht daneben wenig der δ-Säure. Man verdünnt die Masse mit Wasser, setzt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des δ-Calciumsalzes und dann das γ-Salz (KRAMERS, *A.* 173, 331). — Die freie Säure scheidet sich aus heißer, wässriger Lösung in Blättchen mit $1H_2O$ ab. Sie ist zerfließlich. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zersetzt sich über 80°. — $Na.C_6H_4ClSO_4 + H_2O$; — $Na_2.C_6H_3ClSO_4 + 3H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. (Das Mononatriumsalz ist in Alkohol äußerst löslich). — $K.C_6H_4ClSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 7,11 Thln. Wasser von 9°; — $K_2.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Monokaliumsalz und (1 Mol.) Aetzkali. — Blätter; sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_6H_4ClSO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol; — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 12°. In Alkohol fast unlöslich. In der wässrigen Lösung wird durch CO_2 Calciumcarbonat gefällt. — $Ba(C_6H_4ClSO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine rhombische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; — $Pb.C_6H_3ClSO_4 + H_2O$. Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol gar nicht. — $Cu(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$.

2. δ oder o-Chlorphenolsulfonsäure. *Bildung.* Siehe γ-o-Chlorphenolsulfonsäure (KRAMERS). — $K.C_6H_4ClSO_4$. Blättchen. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 44,58 Thln. Wasser von 11°. Unlöslich in Alkohol.

3. o-Chlorphenolsulfonsäure (?) (β-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von (nicht völlig reinem) p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure erhielten PETERSEN und BAEHR (*A.* 157, 129) einmal, ausser der p-Chlorphenolsulfonsäure, noch eine kleine Menge einer anderen Säure. Aus der Lösung der gemischten Kaliumsalze krystallisirte zunächst das Kaliumsalz der zweiten Säure in wasserfreien kleinen Säulen. — $K.C_6H_4ClSO_4$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Salz der p-Chlorphenolsulfonsäure. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich erst über 350° unter Schwärzung.

Das Kaliumsalz verhält sich gegen Reagenzien ganz wie jenes der p-Chlorphenolschwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Pyrogallol, mit Eisenchlorid erzeugt es dieselbe violette Färbung wie das Salz der p-Säure und mit Salpetersäure wird ebenfalls p-Chlordinitrophenol gebildet. Vielleicht sind diese Reaktionen durch einen Rückhalt an p-Salz zu erklären.

4. p-Chlorphenolsulfonsäure (α-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei 100°. Wird über 100° erhitzt oder

mehr rauchende Schwefelsäure genommen, so entsteht Disulfonsäure. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Baryt und neutralisirt dann mit K_2CO_3 (PETERSEN, BÄHR, *A.* 157, 128). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in Tafeln. Zerfließlich. Schmelzp.: 75—76°. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive bläulich-violette Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pyrogallol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°). Die Salze lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4.C_6H_4ClSO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A}$ Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Große monokline Pyramiden. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 9,25 Thln. Wasser von 20°; in 2,24 Thln. von 100°. Krystallisirt aus starkem Weingeist mit $1H_2O$ in quadratischen Täfelchen und aus absol. Alkohol, wasserfrei, in kleinen Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol; — $Ba.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer heißen Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser. Sehr schwer löslich in Wasser. — $3Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4H_2O$. Scheidet sich bei einigem Stehen in Krystallen aus, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizucker versetzt wird. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Aeußerst leicht löslich in Wasser.

p-Chlorphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz der p-Chlorphenolsulfonsäure mit KHO und Jodäthyl bei 140° (P., B.). — $C_8H_8ClSO_4.K$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzp.: 260°.

Chlorphenoldisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_7 = OH.C_6H_2Cl.(SO_3H)_2$. 1. Säure aus Trichlorphenol ($OH:SO_3H:Cl:SO_3H = 1:2:4:6$). *Bildung.* Ensteht, neben Dichlorphenolsulfonsäure, aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 444). — Giebt beim Behandeln mit conc. Salpetersäure p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°).

2. Aus p-Chlorphenol und überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 100° (PETERSEN, BÄHR, *A.* 157, 153). — Wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Dichlorphenolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_4 = OH.C_6H_2Cl_2.SO_3H$. 1. Dichorphenolsulfonsäure ($OH:Cl:SO_3H:Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 76). — *Darstellung.* 10 Thle. trockenes p-sulfonsaures Kalium werden mit 3 Thln. $KClO_3$ innig gemischt und das Gemenge mit 22 Thln. roher Salzsäure übergossen. Bei zu lebhafter Reaktion muss abgekühlt werden. Es scheidet sich dichlorphenolsulfonsaures Kalium aus, das man abfiltrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus Wasser umkrystallisirt. — ARMSTRONG, (*Z.* 1871, 516) wendet 40 Thle. roher Salzsäure an und erhält dann eine Fällung von KCl, während das sulfonsaure Salz in Lösung geht. — Die freie Säure krystallisirt, im Exsiccator, in rhombischen Tafeln oder Säulen. Sie ist zerfließlich. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit HNO_3 entsteht zunächst Dichlor-p-Nitrophenol und dann o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110—111°) (ARMSTRONG). — $K.C_6H_3Cl_2SO_4$ (bei 100°). Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_6H_2Cl_2SO_4 + 2H_2O$ (bei 100°).

2. Dichlor-o-Phenolsulfonsäure ($OH:Cl:Cl:SO_3H = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus Dichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Das Kaliumsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure (sp. Gew. = 1,36) erzeugt es o-Nitrodichlorphenol (Schmelzp.: 121,5°).

Trichlorphenolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_4 = OH.C_6HCl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus Trichlorphenol und SO_3HCl. — Die Säure zerfällt schon beim Stehen ihrer wässrigen Lösung in Trichlorphenol und Schwefelsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679).

Bromphenolsulfonsäuren $C_6H_5BrSO_4 = OH.C_6H_3Br.SO_3H$. 1. Brom-o-Phenolsulfonsäure ($OH:SO_3H:Br = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz, das zunächst auskrystallisirt (SENHOFER, *A.* 156, 114). — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist sehr zerfließlich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie das gleiche Produkt [$C_6H_3(OH)_3$?], wie die Brom-p-Phenolsulfonsäure. — $K.C_6H_4BrSO_4$. Nadeln. — $Ba(C_6H_4BrSO_4)_2$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Cu(C_6H_4BrSO_4)_2$.

2. Brom-p-Phenolsulfonsäure ($OH:Br:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz und nur wenig monobromsulfonsaures. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zunächst das dibromsulfonsaure Salz aus (SENHOFER, *A.* 156, 108). — $K.C_6H_4BrSO_4$ (getrocknet). Vierseitige, abgestutze Prismen. Fällt Bleiessig. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

Bromphenetolsäure $C_2H_5O.C_6H_3Br.SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen

einer Lösung von phenetolsulfonsaurem Kalium mit Brom (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). — Die freie Säure ist krystallinisch, zerfliefslich. — K($C_2H_5O.C_6H_3BrSO_3$). Lange Spiefse. — Das Baryumsalz bildet Schuppen, die auch in heifsem Wasser schwer löslich sind.

Bromphenoldisulfonsäure $C_6H_5BrS_2O_7$ = OH.C_6H_2Br(SO_3H)$_2$(OH:SO_3H:SO_3H:Br = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von phenoldisulfonsaurem Kalium scheiden sich zunächst wenige gelbe Krystalle von dibromphenolsulfonsaurem Kalium aus. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz der Bromphenoldisulfonsäure (SCHMIDT, *B.* 11, 852). Wendet man überschüssiges Brom an, so entsteht Tribromphenol und daneben Phenoldisulfonsäure, KBr und H_2SO_4. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist zerfliefslich, löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Die Säure sowie ihre Salze erzeugen mit Eisenchlorid eine tief rubinrothe Färbung. — $K_2.C_6H_3BrS_2O_7$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Ba.Ā + $2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā. Krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in Wasser. — Ag_2.Ā.

Dibromphenolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_4$ = OH.$C_6H_2Br_2$.SO_3H. 1. Dibrom-o-Phenolsulfonsäure (OH : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 110). Entsteht in kleiner Menge aus phenoldisulfonsaurem Kalium und (1 Mol.) Brom (SCHMIDT, *B.* 11, 855). — Die freie Säure krystallisirt und ist zerfliefslich. Sie wird schon durch Bleizucker gefällt (Unterschied von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Die im Vacuum bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 118—120°. — K.$C_6H_3Br_2SO_4$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserhaltig in Blättchen; — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba($C_6H_3Br_2SO_4$)$_2$. Schwer lösliche Blättchen; — Ba.$C_6H_2Br_2SO_4$. — Cd.$C_6H_2Br_2SO_4$ + $1^1/_2H_2O$. — Pb.$C_6H_2Br_2SO_4$. Wird durch Fällen des Monokaliumsalzes mit Bleizucker erhalten.

2. Dibrom-p-Phenolsulfonsäure (OH : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Kochen von Dibromdiazobenzolsulfonsäure (S. 990) mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 161). Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 103). — Kleine rektanguläre Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung. Wird von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker gefällt. — K.$C_6H_3Br_2SO_4$ + H_2O. Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in Blättchen; — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4$ + $2H_2O$. Gelbe Blättchen. Entsteht beim Versetzen des sauer reagirenden Monokaliumsalzes mit K_2CO_3. — Ba($C_6H_3Br_2SO_4$)$_2$ + $2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; — Ba.$C_6H_2Br_2SO_4$ + $4H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leichter löslich als das einbasische Salz.

Nitrophenolsulfonsäuren $C_6H_5NSO_6$ = OH.C_6H_3(NO_2)(SO_3H).

1. p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure $C_6H_5NSO_6$ + $3H_2O$ (OH : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (POST, *A.* 205, 38; KÖRNER, *J.* 1872, 604), aber nicht mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322). Beim Nitriren von o-Phenolsulfonsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 45). — *Darstellung.* Man mischt p-Nitrophenol mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, verdünnt mit Wasser und fällt mit $BaCl_2$. Das Filtrat giebt nach dem Abdampfen und Neutralisiren mit NH_3 einen Niederschlag des Baryumsalzes der Nitrophenolsulfonsäure (POST). — Die freie Säure krystallisirt in rothen Prismen oder in farblosen Nadeln und Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° vollständig und beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Mit Eisenchlorid erzeugt die Säure eine tief rothbraune Färbung. Sie ist zerfliefslich.

Salze: KÖRNER. — Na.$C_6H_4NSO_6$ + $2H_2O$. Farblose Prismen, äufserst löslich in Wasser; — $Na_2.C_6H_3NSO_6$ + $2H_2O$. Gelbrothe Krystalle, wenig löslich. — K.$C_6H_4NSO_6$. Farblose Krystalle, in Wasser wenig löslich; — $K_2.C_6H_3NSO_6$ + H_2O. Orangerothe Nadeln, äufserst löslich in Wasser. — Ca($C_6H_4NSO_6$)$_2$ + $3H_2O$. Farblose trikline Prismen; — Ca.$C_6H_3NSO_6$ + $2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, sehr wenig in Alkohol. Verliert erst bei 200° alles Wasser (POST; STUCKENBERG). — Ba($C_6H_4NSO_6$)$_2$ + H_2O; — Ba.$C_6H_3NSO_6$ + $2H_2O$. Citronengelbe, rhombische Täfelchen. Aeufserst wenig löslich in Wasser (POST). — Pb($C_6H_4NSO_6$)$_2$ + $1^1/_2H_2O$. Farblose, atlasglänzende Nadeln; fast unlöslich in Wasser (POST). — Cu.$C_6H_3NSO_6$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; krystallisirt aus NH_3 in kleinen, dunkelgrünen, fast schwarzen Prismen (P.).

2. o-Nitro-p-Sulfonsäure $C_6H_5NSO_6$ + $3H_2O$(OH : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 641) oder mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321; vrgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 171). Beim Nitriren der p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 71; vrgl. KEKULÉ, *B.* 3, 332; KÖRNER, *J.* 1872, 605). Beim Kochen von Bromnitrobenzolsulfonsäure (Br : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4) mit Kalilauge (GOSLICH, *A.* 180, 105). — *Darstellung.* Man löst o-Nitrophenol in rauchender Schwefelsäure, erhitzt nach einiger Zeit gelinde, verdünnt mit Wasser und giebt dann $PbCO_3$ oder $BaCO_3$

hinzu, bis die Flüssigkeit tief orangegelb wird. Man filtrirt und fällt den gelösten Baryt (oder das Blei) aus (KEKULÉ). — 1 Thl. trocknes p-phenolsulfonsaures Kalium wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Thl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, übergossen. Man erhitzt das Gemenge, bis Gasentwicklung eintritt, und entfernt dann das Feuer. Beim Erkalten krystallisirt nitrophenolsulfonsaures Kalium, das man mit absol. Alkohol und Aether wäscht und dann aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, GAUHE).

Die freie Säure krystallisirt aus heißem Wasser in platten Nadeln. Sie schmilzt bei 51,5° und im wasserfreien Zustande bei 122° (KEKULÉ). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch etwas in Aether. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_4$ (K., G.). — $Na.C_6H_4(NO_2)SO_4 + 3H_2O$; — $Na_2.C_6H_3(NO_2)(SO_4) + 3H_2O$ (KEKULÉ). — $K.C_6H_4(NO_2)SO_4$. Blassgelbe Nadeln; — $K_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das Monokaliumsalz (KEKULÉ; KÖRNER). Hält $2H_2O$ (ARMSTRONG); hält $^1/_2H_2O$ (GOSLICH). — $Ba(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2 + H_2O$ (KEKULÉ); — $Ba.C_6H_3(NO_2).SO_4 + 2H_2O$ (K., G.). Rothe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°). Kurze, dicke, gelbe Nadeln (K., G.). — $Cu(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°) (K., G.).

Nitrophenoldisulfonsäure $C_6H_5NS_2O_9 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Schwefelammonium in Amidonitrobenzoldisulfonsäure übergeführt und Letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht lösliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_3NS_2O_9 + 2H_2O$. Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Dinitrophenolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)$. 1. Säure aus Phenoldisulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenoldisulfonsäure (POST, *B.* 7, 1323).

2. Dinitro-p-Phenolsulfonsäure $OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Phenolsulfonsäure aus Hydrazobenzoldisulfonsäure (S. 1066) mit conc. Salpetersäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348). Man erhält das saure Kaliumsalz direkt, wenn man eine mit salpetriger Säure gesättigte und gelb gewordene Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium zur Trockne verdunstet und den Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt (BALENTINE, *A.* 202, 358). — Schiefrhombische, grünliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich bei 160°. — $K.C_6H_3N_2SO_8 + ^1/_2H_2O$. Gelbe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol; — $K_2.C_6H_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (BLNTN). — $Ba.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Krystallisirt schwer; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BLNTN). — $Pb.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Wie das Baryumsalz (BLNTN).

Trinitrophenol-m-Sulfonsäure $C_6H_3N_3SO_{10} = OH.C_6H(NO_2)_3.SO_3H$ ($OH : NO_2 : SO_3H : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Phenolsulfonsäure mit conc. Salpetersäure (BERNDSEN, *A.* 177, 97). — $K.C_6H_2N_3SO_{10} + H_2O$. Kleine orangerothe, rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2N_3SO_{10})_2 + 3H_2O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4ClNSO_6 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$.

1. Chlornitro-p-Sulfonsäure ($OH:Cl:SO_3H:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von dichlor-p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Salpetersäure, in der Kälte (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 519). Beim Nitriren (welcher?) Sulfonsäure des o-Chlorphenols (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) und mit Chlor Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°). — $K.C_6H_3ClNSO_6 + ^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem; — $K_2.C_6H_2ClNSO_6$. Aeusserst leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in kaltem.

2. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium erhielten ARMSTRONG und BROWN (*Soc.* [2] 10, 869) eine Chlornitrophenolsulfonsäure, deren Dikaliumsalz kleine orangegelbe, prismatische Nadeln bildete. Sie halten die Säure für verschieden von der obigen. Ihrer Bildungsweise nach müssten aber beide Säuren indentisch sein.

Bromnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_6 = OH.C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)$. 1. Brom-p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure ($OH : SO_3H : NO_2 : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, glänzende Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. (Reindarstellung der Säure). — $Ca.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_2BrNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Blättchen; fast unlöslich in Wasser.

2. Bromnitrophenolsäuren wurden außerdem von ARMSTRONG (*Soc.* [2] 10, 857, 865, 869) bei folgenden Reaktionen erhalten:

α-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure.

β-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren roher Dibrom-p-Phenolsäure, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Monobrom-p-Phenolsulfonsäure.

γ-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure.

Beim Behandeln von o-nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium, in alkoholischer Lösung, mit Brom.

Jodnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4JNSO_6$ = $OH.C_6H_2J(NO_2).SO_3H$. 1. Jod-p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure (OH : SO_3H : NO_2 : J = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure mit Jod und Quecksilberoxyd (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 88). Man fällt die Lösung mit Wasser, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit NH_3. Es krystallisirt zunächst das Ammoniaksalz der jodirten Säure. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, in Wasser mäßig löslich. — $C_6H_2JNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

2. Jod-o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure (OH : J : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure mit Jod- und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* (2) 10, 869). — $K.C_6H_3JNSO_6$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; — $K_2.C_6H_2JNSO_6$. Rothe Krystalle. — Das Baryumsalz bildet blassgelbe Nadeln, hält $4H_2O$ und löst sich wenig in Wasser.

Amidophenolsulfonsäuren $C_6H_7NSO_4$ = $OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. 1. p-Amidophenol-o-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + H_2O$(OH : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinonchlorimid $C_6H_4<^{NCl}_{O}$ mit conc. Natriumdisulfitlösung oder beim Erwärmen von salzsaurem p-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 7). Durch Reduktion von p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure (POST, *A.* 205, 49, 62). — Sehr kleine Würfel oder feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in etwa 1500 Thln. Wasser von 14° (P.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht schmelzbar. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung reducirt sofort Silberlösung. Giebt beim Bromiren viel Bromanil. Liefert mit PCl_5 ein krystallisirtes Chlorid ($C_6H_6NSO_3.Cl$?), und dieses mit Anilin das Anilid. — Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig.

$Ba.C_6H_5NSO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ niederfällt (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 51).

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Kleine, derbe Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn (POST).

2. o-Amidophenol-p-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + ^1/_2H_2O$(OH : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Amidophenol und rauchender Schwefelsäure oder beim Reduciren von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure (POST, *A.* 205, 51). — Kurze, monokline Säulen. Löslich in etwa 100 Thln. Wasser von 14°. Nicht schmelzbar.

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig (POST).

Diazophenolschwefelsäuren $C_6H_6N_2SO_4$ = $OH.C_6H_4N_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p- oder o-Diazophenol mit conc. Natriumdisulfitlösung entstehen diazophenolsulfonsaure Natriumsalze. Durch Zusatz von KCl bewirkt man die Abscheidung der schwerer löslichen Kaliumsalze (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 51). $C_6H_4N_2O + NaHSO_3$ = $OH.C_6H_4N_2.SO_3Na$. — o-Salz $K.C_6H_5N_2SO_4 + H_2O$. Kleine goldgelbe Schuppen. — p-Salz $K.C_6H_5N_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln.

Diazophenolsulfonsäuren $C_6H_6N_2SO_5$ = $OH.C_6H_3(SO_3H).N_2.OH$. 1. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Amidophenolsulfonsäure, wie die p-Säure (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 52). — Sie bildet gelbliche Nadeln, die in Wasser weit löslicher sind, als die p-Diazosäure.

2. p-Säure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angeriebene p-Amidophenolsulfonsäure. Entsteht auch beim Erwärmen von p-Amidophenolsulfonsäuren mit Harnstoff und Salpetersäure (BENNEWITZ). — Irisirende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Verbindet sich nicht mit Säuren; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Wasserstoff, in saurer Lösung entwickelt, führt die p-Diazophenolsulfonsäure sehr leicht in NH_3 und p-Amidophenolsulfonsäure über.

Azobenzol-o-Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5N:N.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2194). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salzsäure in gelbrothen, rhombischen Blättchen abgeschieden. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilin und p-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Längliche, vierseitige Blättchen oder Nadeln.

Dinitroazophenol-o-Phenolsulfonsäure $C_{12}H_8N_4SO_9 = OH.C_6H_2(NO_2)_2N_2.C_6H_3(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Dinitrodiazophenol in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 241). — Gelbbraune, metallglänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. Giebt mit Sn und HCl o-Amidophenolsulfonsäure und Dinitroamidophenol.

2. Kresolsulfonsäuren $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_3(CH_3).SO_3H$.

1. **Derivate des o-Kresols.** 1. o-Kresol-m-Sulfonsäure (CH_3 : OH : SO_3H = 1:2:5). *Bildung.* Aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (GERVER, *A.* 169, 386; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Zerfließliche Krystalle. Zerfällt mit Wasser bei 140° in H_2SO_4 und o-Kresol. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Dinitro-o-Kresol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$ (G.). Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt eine geringe Trübung, Barytwasser einen amorphen, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln (G.).

2. o-Kresol-p-Sulfonsäure (CH_3:OH:SO_3H = 1:2:4). *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch salpetrige Säure in ein Diazoderivat übergeführt und Letzteres in rauchende Schwefelsäure eingetragen (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 214). — $K.C_7H_7SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus starkem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend.

Wahrscheinlich dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen von (α-?) toluoldisulfonsaurem Kalium (1 Thl.) mit (2 Thln.) KOH auf 205° (BRUNNER, *J.* 1879, 758). — Federbartartige Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Hält bei 100° ${}^1/_2H_2O$. Bräunt sich oberhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $Na.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen; unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Barytwasser nicht gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $Zn.\bar{A}_2 + 10^1/_2H_2O$. Große Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Große Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

3. o-Kresolsulfonsäure aus o-Kresol. *Bildung.* Aus o-Kresol und conc. Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar; — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen.

4. o-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Pferdeharn (PREUSSE, *H.* 2, 355). — *Bildung.* Aus o-Kresolkalium und $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen und Tafeln. Es löst sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als das p-Salz. Verhält sich gegen Säuren und in der Hitze ganz wie Letzteres.

Kresolmethyläther-Sulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = (OCH_3)C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (CH_3 : OCH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_6H_3(CH_3)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$ mit Holzgeist (HAYDUCK, *A.* 172, 217). — Syrup. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — $[C_7H_6(OCH_3)SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Kleine Blätter.

Kresoläthyläther-Sulfonsäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (CH_3 : OC_2H_5 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure und absolutem Alkohol (HAYDUCK, *A.* 172, 215).

$K.C_7H_6(OC_2H_5)SO_3 + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $Ba[C_7H_6(OC_2H_5)SO_3]_2 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}SO_3Cl = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.Cl$. Oel, aus welchem sich, beim Stehen über Schwefelsäure, rhombische Tafeln ausscheiden (H.).

Amid $C_9H_{13}NSO_3 = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp: 137°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Weingeist.

Dibromkresolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_4 = OH.C_6HBr_2(CH_3).(SO_3H)$. *Bildung.* Aus zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure und salpetriger Säure (HAYDUCK, *A.* 174, 353). — $K.C_7H_5Br_2SO_4 + H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_7H_5Br_2SO_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Nitrokresolsulfonsäure $C_7H_7NSO_6 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)(SO_3H)$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung der Diazosäure $C_6H_2(NO_2)(CH_3)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$, welche beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Nitrokresolsulfonsäure zerfällt (HAYDUCK, *A.* 172, 218). — Zerfließliche, körnige Krystalle. — $Ba.C_7H_5NSO_6 + 3^1/_4H_2O$. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_6NSO_6)_2 + 5H_2O$. Honiggelbe, flache, monokline Prismen. In Wasser leichter löslich als das vorhergehende.

2. **Derivate des m-Kresols.** 1. m-Kresolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit der äquivalenten Menge conc. Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622). — Die Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag. — $K.C_7H_7SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser; — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. m-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Kommt spurenweise im Pferdeharn vor (PREUSSE, *H.* 2, 356).

3. **Derivate des p-Kresols.** 1. p-Kresol-o-Sulfonsäure $C_7H_8SO_4 + 5H_2O(CH_3 : SO_3H : OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit Wasser (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 98,5° und wasserfrei bei 187—188°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind amorph. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

2. p-Kresol-m-Sulfonsäure $(CH_3 : SO_3H : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus p-Kresol und rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Kresol-m-Sulfonsäure. Aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619; vrgl. PECHMANN, *A.* 173, 203). — Rothbrauner, unkrystallisirbarer Syrup. Giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Dinitro-p-Kresol gebildet. — $K.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Tafeln. In kochendem Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. Löslich in 14 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313); — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Krystallisirt aus schwachem Alkohol in Blättchen mit $1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.).

3. p-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Im Pferdeharn, an Kalium gebunden (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* 77, 18). — *Bildung.* Beim Kochen von p-Kresolkalium mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 9, 1716). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_7SO_4$ gleicht ganz dem phenylschwefelsauren Kalium, nur ist es in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei 140—150° geht das trockne Kaliumsalz in das isomere kresolsulfonsaure Salz $OH.C_6H_3(CH_3)SO_3K$ über. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und p-Kresol.

p-Kresoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = OH.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2(CH_3 : SO_3H : OH : SO_3H = 1:3:4:5)(?)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-kresolsulfonsaurem Kalium mit rauchender Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erwärmen von p-Diazotoluolnitrat mit Vitriolöl (GRIESS). — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 3H_2O$. Große Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Kresolsulfonsäuren unbekannter Constitution. Aus rohem Steinkohlentheerkresol stellte DUCLOS (*A.* 109, 138) eine **Kresolsulfonsäure** dar, deren Baryum- und Bleisalz amorph waren. — ARMSTRONG und FIELD (*B.* 6, 974) erhielten beim Auflösen von Steinkohlenkresol in Schwefelsäure drei Kresolsulfonsäuren, die sich durch fraktionnirte Krystallisation der Kaliumsalze trennen liessen. Das am wenigsten lösliche Salz enthielt $2H_2O$, von den beiden anderen enthielt das eine Salz $1H_2O$, das andere krystallisirte wasserfrei.

o-Bromkresol-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrSO_4 = CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Nitrirte o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird reducirt und die erhaltene Bromtoluidinsulfon-

säure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 361). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in spiefsigen Krystallen. — $Pb(C_7H_6BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Säulen.

p-Bromkresol-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Nitrirte p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird reducirt und dann mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 365). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln.

p-Bromkresol-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus nitrirter p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Reduktion und Behandlung der entstandenen Bromtoluidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Diazobenzolkresolsulfonsäure $C_{13}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5N_2.C_6H_2(CH_3)(OH)SO_3H$. *Bildung.* Beim Vermischen von Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von Kresolsulfonsäure (STEBBINS, *B.* 13, 718). — Lange, braune Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4$.

1. **Xylenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$ (JACOBSEN, *B.* 11, 24). a. Sulfonsäure des (a-)o-Xylenols. o-Xylenol giebt mit Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure, die sich gegen Eisenchlorid ebenso verhält, wie die Sulfonsäure des m- und p-Xylenols. — $Na.C_8H_9SO_4$. Lange, flache Prismen. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Warzen, aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b. Sulfonsäuren des (a)-m-Xylenols. *Bildung.* Beim Auflösen von (a-)m-Xylenol in conc. Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren, die man durch ihre Baryumsalze trennt. [Alle im Folgenden beschriebenen Sulfonsäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung.]

α-Säure. Das Baryumsalz der α-Säure $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in rechtwinkligen Blättchen oder Tafeln. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Na.C_8H_9SO_4$. Grofse Tafeln. — $K.C_8H_9SO_4$. Blätter, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

β-Säure. ($CH_3:SO_3H:CH_3:OH = 1:2:3:4$)(?) (JACOBSEN, *A.* 195, 283). Das Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Kali Oxytoluylsäure ($CO_2H:OH:CH_3 = 1:2:5$). — Das Baryumsalz $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt aus der Mutterlauge des α-Salzes in mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit in der Hitze nimmt viel weniger zu als jene des α-Salzes. — $Na.C_8H_9SO_4 + 4H_2O$. Grofse Blätter.

c. Sulfonsäure des p-Xylenols. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Xylenol in mäfsig erwärmter Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. — $Na.C_8H_9SO_4 + 5H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

Aus (unreinem) festem (p-?) Xylenol erhielten ARMSTRONG und GASKELL (*Bl.* 27, 311) eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz mit $3H_2O$ krystallisirte. — Aus flüssigem m-Xylenol wurde eine Sulfonsäure dargestellt, deren Baryumsalz $2H_2O$ enthielt.

2. **Aethylphenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_3(C_2H_5).(SO_3H)$. a. *Bildung.* Aus α-Aethylphenol und conc. Schwefelsäure (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 254). — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Prismen. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). Giebt mit Barytwasser ein ganz unlösliches, basisches Salz $Ba.C_8H_8SO_4$.

b. Aus β-Aethylphenol (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 179). Sehr zerfliefsliche mikroskopische Nadeln. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Blättchen.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}SO_4$.

1. **Pseudocumenolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Pseudocumenol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* 11, 30). — Die freie Säure krystallisirt. Sie hält sich bei Gegenwart freier Schwefelsäure; die schwefelsäurefreie Säure zersetzt sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Pseudocumenol und Schwefelsäure. — Das Baryumsalz ist relativ schwer löslich. Es zersetzt sich bei 100°.

2. **Mesitolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH)SO_3H$) ($CH_3:CH_3:SO_3H:CH_3:OH = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Aus Mesitol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 195, 270). — Nadeln. Die Salze werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

3. **Isopropylphenolsulfonsäure** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von Isopropylphenol in Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Das Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische Krusten. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}SO_4$.

1. **Thymolsulfonsäuren** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung

von Schwefelsäure auf Thymol entstehen drei Sulfonsäuren. Behandelt man Thymol bei niederer Temperatur mit Schwefelsäure, oder wendet man besser SO_3HCl an, so entsteht nur α-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44).

a. α-Thymolsulfonsäure. Die Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon (E., L. *Z.* 1871, 261). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%). — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Platte Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%).

Aethyläther $C_{12}H_{18}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_2H_5).SO_3H$. Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid. — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5)(SO_3)$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser.

Isoamyläther $C_{15}H_{24}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_5H_{11}).SO_3H$. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Jodisoamyl. Entsteht auch, neben einer isomeren Säure, beim Behandeln von Isoamylthymoläther $C_{10}H_{13}.OC_5H_{11}$ mit Schwefelsäure.

$K.C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_5H_{11}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche Blättchen.

Thymolester (?) $C_{10}H_{12}(OH).SO_3.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Aus Thymol und SO_3HCl (MAZUROWSKA, *J. pr.* (2) 13, 172). — Zähe, leimartig. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether. Zerfällt durch Wasser in Thymol und (α-?) Thymolsulfonsäure.

b. β-Thymolsulfonsäure entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol. Sättigt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst das Baryumsalz der α-Säure. Die Mutterlauge verwandelt man in Kaliumsalze und erhält nun zuerst das charakteristische, schwer lösliche Kaliumsalz der β-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau.

c. γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Thymoldisulfonsäure, beim Erwärmen von Thymol mit einer Mischung von gewöhnlicher und stark rauchender Schwefelsäure auf 100° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). — Man sättigt mit Baryt und erhält zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Die Mutterlauge wandelt man in Kaliumsalze um und kocht die trocknen Salze mit Alkohol aus. Dann krystallisirt zuerst das Salz der Disulfonsäure aus. — $K.C_{10}H_{13}SO_4$. Körnige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 3H_2O$. Leichter löslich als das α-Salz. Zersetzt sich erst über 120°, während das α-Salz sich schon bei 100° zersetzt.

Aethyläther $C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht aus γ-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Jodäthyl. — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Wird durch Fällung erhalten.

Thymolmethylläthersulfonsäuren $C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolmethyläther $C_{10}H_{13}.OCH_3$ in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man an Baryt bindet. Das schwerer lösliche Baryumsalz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 3H_2O$ entspricht wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure. Es bildet kleine Warzen, die sich sehr leicht in kochendem Wasser lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 3,94 Thle. (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 440). — Das diesem Baryumsalz entsprechende Kaliumsalz $K.C_{10}H_{12}(OCH_3)(SO_3)$ bildet grofse Tafeln (P., P.).

In den Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes befindet sich anderes, gummöses Baryumsalz.

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_5H_{11})(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolisoamyläther in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst ein schwer lösliches Salz, wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure entsprechend. In der Mutterlauge bleibt ein leichtlösliches, unkrystallisirbares Salz (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Thymolacetsulfonsäure $C_{10}H_{12}(O.C_2H_3O).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Thymol in Eisessig mit schwach rauchender Schwefelsäure (LALLEMAND, *J.* 1856, 617). — Die Salze krystallisiren und lösen sich in Wasser und Alkohol; ihre wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Thymoldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_7 = C_{10}H_{11}(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Siehe γ-Thymolsulfonsäure (vrgl. LALLEMAND, *A.* 102, 119). — $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_7 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Brom-α-Thymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}BrSO_4 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bil-*

dung. Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und Brom (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — $K.C_{10}H_{12}BrSO_4 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2$. Dünne Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem.

2. **Carvakrolsulfonsäure** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrol und Schwefelsäure entstehen wahrscheinlich zwei Sulfonsäuren. Beim Sättigen des Produktes mit Baryt erhält man ein Salz $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 5H_2O$ neben einem, wie es scheint, wasserfreien Salze. Auch das Bleisalz hält $5H_2O$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 441).

Carvakrolmethyläthersulfonsäure $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrolmethyläther und Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man in Form ihrer Baryumsalze trennt. Das schwerer lösliche Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3)SO_3]_2Ba + 3^1/_2H_2O$ löst sich nur wenig in Wasser. — Das andere Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 5H_2O$ ist in Wasser sehr löslich (PATERNÒ, PISATI).

XXVI. Aromatische Alkohole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.C_nH_{2n}.OH$.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen und unterscheiden sich von diesen in der Constitution nur dadurch, dass sie die HO-Gruppe in der Seitenkette enthalten. Einige von ihnen finden sich in der Natur (in Pflanzen). Sie lassen sich nach ähnlichen Reaktionen darstellen wie die Alkohole der Fettreihe:

1. Aus ihren Haloïdestern (den Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, mit den Haloïden in der Seitenkette). Durch Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol führt man die Haloïdester in Acetate über und zerlegt Letztere mit Alkali:

$$\underset{\text{Chlorbenzyl}}{C_6H_5.CH_2Cl} + K.C_2H_3O_2 = \underset{\text{Benzylacetat}}{C_6H_5.CH_2.C_2H_3O_2} + KCl$$

$$C_6H_5.CH_2.C_2H_3O_2 + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2(OH)} + K.C_2H_3O_2$$

2. Durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam (und Wasser).

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.COH} + H_2 = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2(OH)}$$

Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Aldehyde entstehen aromatische Alkohole.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5.CHO} + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2OH} + \underset{\text{Kaliumbenzoat.}}{C_6H_5.CO_2K}$$

In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen die aromatischen Alkohole den Fettalkoholen. Sie verbinden sich wie diese und unter denselben Bedingungen mit Säuren. Je nachdem das Hydroxyl an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Natur und Anzahl der Seitenketten bewirken außerdem zahlreiche Isomerien. Ein Alkohol C_8H_8O kann sein: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ und $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. In letzterem Falle sind 2 Seitenketten vorhanden, und man hat daher die 3 isomeren Formen o-, m-, p- des Alkohols zu unterscheiden. Die primären aromatischen Alkohole oxydiren sich regelmäßig und gehen in die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Abweichend ist nur das Verhalten der primären aromatischen Alkohole gegen conc. Schwefelsäure. Sie liefern damit keine Aetherschwefelsäuren, wie die primären Fettalkohole, sondern scheiden harzige Kohlenwasserstoffe ab. — Die sekundären Alkohole entstehen durch Reduktion der Ketone mit Natriumamalgam.

Die den aromatischen Verbindungen charakteristische Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten wohnt auch den aromatischen Alkoholen inne. Eine direkte Einführung von Cl, Br, NO_2 in den Alkohol gelingt natürlich hier eben so wenig, wie bei den Fettalkoholen, weil Chlor, Salpetersäure u. s. w. zunächst oxydirend einwirken. Man erhält aber die substituirten Alkohole durch Austausch der Haloïde, in den entsprechenden Substitionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, gegen Hydroxyl nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Chlorbenzylchlorid}}{C_6H_4Cl.CH_2Cl} + K.C_2H_3O_2 = \underset{\text{Chlorbenzylacetat.}}{C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2)} + KCl$$

$$C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KHO = \underset{\text{Chlorbenzylalkohol.}}{C_6H_4Cl.CH_2(OH)} + K.C_2H_3O_2$$

$C_6H_4(NO_2).CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$
Nitrobenzylchlorid Nitrobenzylacetat.

Natrium wirkt auf die zusammengesetzten Aether der aromatischen Alkohole ganz anders ein als auf die Ester der Fettalkohole. In letzterem Falle wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal tritt in ein zweites Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:

$$2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na = (CH_3.CO).CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H.$$

Bei den Estern der aromatischen Alkohole wird aber umgekehrt Säure abgeschieden, und das Alkoholradikal tritt in das Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:

$$2CH_3.CO_2(CH_2.C_6H_5) + Na = (C_6H_5.CH_2).CH_2.CO_2.C_7H_7 + C_2H_3O_2Na + H.$$

1. **Benzylalkohol** $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2(OH)$. *Vorkommen.* Im Perubalsam, in geringer Menge (als „Peruvin") im freien Zustande, wesentlich aber an Benzoësäure gebunden und daneben auch an Zimmtsäure (KRAUT, *A.* 152, 129; vrgl. SCHARLING, *A.* 97, 168; KRAUT, *A.* 107, 208; 109, 255; STRECKER, *J.* 1868, 566). An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 289). An Zimmtsäure und zum Theil auch an Benzoësäure gebunden im Tolubalsam (BUSSE, *B.* 9, 830). — *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) oder mit Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1862, 263). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Benzoësäure (HERRMANN, *A.* 132, 76). Beim Behandeln von Chlorbenzoyl $C_6H_5.COCl$ mit Natriumamalgam und Salzsäuregas (LIPPMANN, *Z.* 1865, 700). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Behandeln mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Benzylacetates mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 10 Thln. Wasser und 3 Thln. frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81) oder bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 353). — *Darstellung.* Man erhitzt Perubalsam mit dem vierfachen Volumen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3), so lange, bis eine einzige klare Lösung entsteht. Man lässt erkalten, presst ab und destillirt den flüssigen Antheil anhaltend mit Wasser. Der meiste Benzylalkohol geht milchig über, den Rest gewinnt man aus dem wässrigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether (KACHLER, *B.* 2, 514). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,5° (cor.); spec. Gew. = 1,0628 bei 0°; = 1,0507 bei 15,4° (KOPP, *A.* 94, 311). — Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bittermandelöl, von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° in Toluol über (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure, P_2O_5, $ZnCl_2$ und auch Fluorbor) scheiden ein Harz $C_{14}H_{12}$ ab (CANNIZZARO, *A.* 92, 114). Borsäureanhydrid erzeugt bei 100—120° Benzyläther $(C_6H_5.CH_2O)_2O$ und bei höherer Temperatur das Harz $C_{14}H_{12}$ (CANNIZZARO). Chlorbor wirkt unter Salzsäureentwickelung ein; bei der Destillation des Produktes werden Benzylchlorid, Dibenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2$ u. a. erhalten (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 396). Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung werden Toluol und Benzoësäure gebildet (CANNIZZARO, *A.* 90, 253). $3C_7H_7(OH) + KHO = 2C_7H_8 + K.C_7H_5O_2 + 2H_2O$.

Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Chlorbenzyl, Kali und Holzgeist (SINTENIS, *A.* 161, 334). Aus Benzylsulfid, Jodmethyl und Holzgeist (s. Benzylsulfid) (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 23). — Flüssig. Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 0,938—0,987 bei 19—20° (CAHOURS).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5.CH_2.OC_2H_5$. Siedep.: 185° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 581). Chlor zerlegt den Aether; in der Kälte, in HCl, $C_2H_5.Cl$ und Bittermandelöl. Bei höherer Temperatur entstehen C_2H_5Cl und Chlorbenzoyl. Wirkt das Chlor in der Kälte bei Gegenwart von Jod ein, so erhält man Jodäthyl und Aldehyde gechlorter Benzoësäuren (SINTENIS, *A.* 161, 331). Brom erzeugt in der Kälte: HBr, $C_2H_5.Br$, Bittermandelöl, Benzoylbromid und Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ (PATERNÒ *B.* 5, 288).

Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O = C_7H_7.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Phenolkalium bei 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Siedep.: 286—287° (SINTENIS, *A.* 161, 337). Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 100° in Phenol und Benzylchlorid.

Chlorphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}ClO = C_7H_7.O.C_6H_4Cl$. Chlor in kalt gehaltenen Phenylbenzyläther eingeleitet, bildet Trichlorphenol und Benzylchlorid. Wirkt aber das Chlor bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein, so erhält man Benzylchlorphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

Bromphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}BrO = C_7H_7.OC_6H_4Br$. Brom spaltet den Phenylbenzyläther in Tribromphenol und Brombenzyl. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd er-

zeugt das Brom Benzylbromphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59—59,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Benzyl-o-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 285—290°. Erstarrt nicht in der Kälte (STÄDEL, *B.* 14, 898). — Giebt beim Nitriren Dinitrokresolnitrobenzyläther.

Benzyl-p-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. Seideglänzende Schüppchen oder langgestreckte sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 41° (STÄDEL, *B.* 14, 899). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert beim Nitriren Dinitro-p-Kresol und Dinitrobenzylalkohol.

Benzyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5.CH_2)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CANNIZZARO, *A.* 92, 115). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° (LIMPRICHT, *A.* 139, 313). — Oelig. Siedep.: 310—315°. Zerfällt beim Erhitzen über 315° in Bittermandelöl, Toluol (?) und etwas Harz $C_{14}H_{16}$ (?).

Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren. Die Verbindungen mit den Haloïdsäuren sind bei den Substitutionsprodukten des Toluols beschrieben.

Benzylnitrat $C_7H_7.NO_3$. *Bildung.* Scheint bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf $AgNO_3$ zu entstehen. Destillirt man das Produkt, so gehen, unter stürmischer Entwickelung salpetriger Dämpfe, Bittermandelöl und Benzoësäure über (BRUNNER, *B.* 9, 1745). — Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf Silbernitrit entstehen Bittermandelöl, Benzoësäure und Stickoxyd (BRUNNER, RENESSE, *B.* 9, 1454).

Essigsäurebenzylester $C_9H_{10}O_2 = C_7H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). — Nach Birnen riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,0570 bei 16,5° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 320).

Propionsäurebenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_7.C_3H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 1,0360 bei 16,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt bei der Behandlung mit Natrium in Natriumpropionat und Benzylpropionsäure-Benzylester $C_7H_7.C_2H_4.CO_2.C_7H_7$ (CONRAD, HODGKINSON).

Buttersäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,016 bei 16° (gegen Wasser von 17,5°) (CONRAD, HODGKINSON).

Isobuttersäurebenzylester $C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,0160 bei 18° (HODGKINSON, *A.* 201, 168). Giebt beim Erwärmen mit Natrium Benzyldimethylessigsäurebenzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$, Natriumisobutyrat, Toluol, Benzoësäure und ein Oel $(C_{14}H_{16}O)x$ (Siedep.: 350—355°).

Oxalsäurebenzylester $C_{16}H_{14}O_4 = (C_7H_7)_2C_2O_4$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Silberoxalat (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 341). — Krystallschuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt, kann aber nur durch Destillation völlig rein erhalten werden. Leicht löslich in siedendem Alkohol, so gut wie gar nicht in kaltem.

Oxaminsäurebenzylester $C_9H_9NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_7H_7$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Benzylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.

Carbaminsäurebenzylester (Benzylurethan) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 auf Benzylalkohol (CANNIZZARO, *B.* 3, 517). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140°. Erhitzt man blos auf 100°, so entstehen Dibenzylharnstoff und Bittermandelöl (CAMPISI, AMATO, *B.* 4, 412). — Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, mäfsig in Aether, wenig in heifsem Wasser, Zerfällt bei 220° in Benzylalkohol und Cyanursäure (C.).

Cyansaures und cyanursaures Benzyl. S. 951.

Rhodanbenzyl $C_7H_7.SCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637; BARBAGLIA, *B.* 5, 689). — Prismen. Schmelzp.: 41° (B.). 36—38° (H.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 230—235° (B.); 256° (H.). Riecht durchdringend nach Kresse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (B.); schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 (H.). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keine Benzylsulfonsäure. Verbindet sich heftig mit gasförmigem Bromwasserstoff; die Verbindung ist in Aether unlöslich und wird durch Wasser sofort zersetzt (H.).

Benzylmercaptan (Benzylsulfhydrat) $C_6H_5.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid

und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (MÄRCKER, *A.* 136, 75). — Unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 194—195°. Spec. Gew. = 1,058 bei 20°. Oxydirt sich langsam an der Luft, rascher in Gegenwart von NH_3, zu Benzyldisulfid. Noch leichter erfolgt diese Oxydation durch Brom. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Bittermandelöl, Benzoësäure und Schwefelsäure. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schwer löslich in kochendem, absoluten Alkohol. Verhalten gegen Jodäthyl: MÄRCKER, *A.* 140, 89. — $C_7H_7S.HgCl$. In Weingeist äufserst schwer löslicher Niederschlag.

Aethyläther $C_7H_7S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan, Natrium und Jodäthyl (MÄRCKER, *A.* 140, 88). — Höchst penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 214—216°.

Orthothioameisensäurebenzyläther (Benzylmercaptan-Formyläther) $C_{22}H_{22}S = CH(S.C_7H_7)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloroform mit einer wässrigen Lösung von Natriumbenzylmercaptid C_7H_7SNa (DENNSTEDT, *B.* 11, 2265). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (DENNSTEDT, *B.* 13, 238). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Zerfällt mit rauchender Salzsäure erst bei 250° in Ameisensäure und Benzylmercaptan. Die heifse, alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat zunächst einen gelben Niederschlag von Benzylmercaptansilber C_7H_7.SAg; durch mehr Silbernitrat fallen farblose krystallinische Niederschläge aus, gebildet aus Doppelverbindungen von Benzylmercaptansilber mit Silbernitrat. — $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$. Rother, pulvriger Niederschlag.

Benzylthioglykolsäure $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1641). — Flache Täfelchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 58—59°. — $C_9H_9SO_2.Ag$.

Aethylester $C_{11}H_{14}SO_2 = C_9H_9SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 275—290° (G.).

Amid $C_9H_9SO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und wässrigem Ammoniak bei 100°. — Breite, rektanguläre Platten. Schmelzp.: 97° (G.).

Cyanamidobenzylmercaptan (Benzylthioformamidin) $C_8H_{10}N_2S = NH_2.C(NH).S.C_7H_7$. *Bildung.* Thioharnstoff verbindet sich direkt mit Chlorbenzyl zu dem Chlorhydrat $C_8H_{10}N_2S.HCl = CH_4N_2S + C_7H_7.Cl$. Durch Zerlegen des Salzes mit Alkalien erhält man die freie Base (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 12, 575). — Kleine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Schmilzt bei 71—72° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Benzylmercaptan und Dicyandiamid. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. — $C_8H_{10}N_2S.HCl$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_7H_7)_2S$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (MÄRCKER, *A.* 136, 88). — Rhombische Tafeln (aus Aether oder Chloroform) (FORST, *A.* 178, 371). Schmelzp.: 49°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Stilben $C_{14}H_{12}$, Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$, (s. Hydrobenzoïn), Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Thionessal $C_{28}H_{20}S$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Toluol (FORST). Wird von kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Benzyloxysulfid $C_{14}H_{14}SO$ oxydirt. Brom wirkt auf Benzylsulfid, schon in der Kälte, sehr leicht ein und erzeugt Benzylbromid und Bromschwefel (MÄRCKER, *A.* 140, 87).

Dimethylbenzylsulfinjodür $C_9H_{13}JS = C_7H_7S(CH_3)_2J$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethylsulfinjodür, beim Erhitzen von 2 Thln. Jodmethyl mit 3 Thln. Benzylsulfid auf 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1274; vrgl. CAHOURS, *A. ch.* (5) 10, 26). I. $(C_7H_7)_2S + 2CH_3J = (CH_3)_2S + 2C_7H_7.J$; — II. $(CH_3)_2S + CH_3J = (CH_3SJ)_3$; — III. $(CH_3)_2S + C_7H_7.J = C_7H_7S(CH_3)_2J$. — $[C_7H_7S(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln, schwerer löslich in Wasser als das Trimethylsulfinplatindoppelsalz.

Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Brombenzyl und Holzgeist auf 100° werden Trimethylsulfinbromid und Methylbenzyläther gebildet. Daneben entstehen wenig Benzylalkohol und Dimethylbenzylsulfinjodür (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 21). $C_7H_7Br + (CH_3)_2S + 2CH_3.OH = S(CH_3)_3Br + C_7H_7.OCH_3 + H_2O$.

Diäthylbenzylsulfinjodid $C_{11}H_{17}JS = C_7H_7.S(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Benzylsulfür und Jodäthyl bei 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1276). — $[C_7H_7.S(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$.

Benzyloxysulfid $C_{14}H_{14}SO = (C_7H_7)_2SO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylsulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), in der Kälte (MÄRCKER, *A.* 136, 89). — Blätter. Schmelzp.: 130° (M.); 133° (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) Benzoësäure und Schwefelsäure.

Benzylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = (C_7H_7)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylsulfon-

säure, aus Chlorbenzyl und K_2SO_3 (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 375). Bei der Oxydation von Benzyloxysulfid mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Aus benzylsulfinsaurem Natrium und Chlorbenzyl (OTTO, *B.* 13, 1277) — Flache Nadeln. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Benzol und Eisessig. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure und Schwefelsäure übergeführt.

Benzyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-tolylsulfinsaurem Natrium und Chlorbenzyl (OTTO, *B.* 13, 1278). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Reichlich löslich in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol.

Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (C_6H_5.CH_2)_2S_2$. *Bildung.* Beim Stehen einer Lösung von Benzylmercaptan an der Luft, namentlich in Gegenwart von Ammoniak (MÄRCKER, *A.* 136, 86). — *Darstellung.* Man versetzt Benzylmercaptan mit einer ätherischen Bromlösung, so lange noch Entfärbung eintritt (MÄRCKER, *A.* 140, 86). — Blättchen. Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in Aether und siedendem Weingeist, schwer in kaltem. Liefert bei der Destillation dieselben Zersetzungsprodukte wie Benzylsulfid. Wird von Brom selbst bei 100° nicht angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen Benzoësäure und Bromwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefel (M., *A.* 140, 88).

Benzylsulfonsäuren $C_7H_8SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit concentrirter Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 51). Bei der Oxydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 687). — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr hygroskopisch. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit Cyankalium entsteht α-Toluylsäurenitril $C_6H_5CH_2.CN$. Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit überschüssigem PCl_5 entsteht wesentlich Benzylchlorid, daneben SO_2, $POCl_3$ und etwas Thionylchlorid $SOCl_2$ (BARBAGLIA, *B.* 5, 271). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure, Toluol und ein krystallisirter, flüchtiger Körper gebildet (OTTO, *B.* 13. 1288).

Salze: BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Gerade rhombische Säulen. — $Ca(C_7H_7SO_3)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Ba(C_7H_7SO_3)_2 + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_7H_7SO_3)Pb(OH)$. *Darstellung.* Durch Sättigen der freien Säure mit Bleioxydhydrat. — Krystallinischer Niederschlag. Liefert beim Behandeln mit CO_2 das neutrale Salz $(C_7H_7SO_3)_2Pb$, welches in Blättern krystallisirt. — $Ag.C_7H_7SO_3$.

Chlorid $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (PECHMANN, *B.* 6, 534). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Zerfällt beim Erhitzen in SO_2 und Benzylchlorid. Leicht löslich in Aether und warmem Benzol (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1286).

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 105° (PECHMANN); 102° (OTTO, LÜDERS). In Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol.

Benzylsulfinsäure $C_7H_8SO_2 = C_7H_7.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1287). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Entwicklung von SO_2. — $Na.C_7H_7SO_2$. Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol).

Selencyanbenzyl $C_7H_7.SeCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium, in der Kälte (JACKSON, *A.* 179, 15). — Äußerst widrig riechende Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Benzylselenid $C_{14}H_{14}Se = (C_7H_7)_2Se$. *Bildung.* Eine alkoholische Aetznatronlösung wird bei Ausschluss von Luft mit Selenphosphor P_2S_5 behandelt und dann mit Benzylchlorid gekocht (JACKSON, *A.* 179, 8). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht schwach. — Wird bei gelindem Erhitzen mit starker Salpetersäure in salpetersaures Benzylselenid übergeführt, das aus Alkohol in kleinen rhombischen Krystallen anschießt und bei 88° schmilzt. Es ist fast unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol; die Lösungen zersetzen sich rasch. Durch doppelte Zersetzung können andere Salze dargestellt werden. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrates wird durch Salzsäure ein weißer Niederschlag gefällt (Chlorid?), der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe Nadeln (Oxychlorid?) übergeht. — $[(C_7H_7)_2Se]_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver, sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzyldimethylselenintrijodid $C_9H_{13}SeJ_3 = C_7H_7.Se(CH_3)_2.J_3$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren von Benzyldiselenid mit Jodmethyl, neben Jodbenzyl und Trimethylseleninjodür. $(C_7H_7Se)_2 + 5CH_3J = C_7H_7Se(CH_3)_2J_3 + Se(CH_3)_3J + C_7H_7.J$ (JACKSON). — Schwarze, metallglänzende Nadeln von widrigem Geruche (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol und in Aether. — $[C_7H_7Se(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (C_7H_7)_2Se_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdiselenid (JACKSON). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Wird an der Sonne roth. Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Löst sich in Aether weniger, aber in Alkohol leichter, als Benzylmonoselenid.

Benzylselenige Säure $C_7H_7.SeO.OH$. *Bildung.* Beim Oxydiren von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure (JACKSON). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Das Barymsalz ist in Wasser sehr löslich; das Bleisalz ein unlösliches Pulver. — $Ag.C_7H_7SeO_2$. Haarförmige Krystalle (aus heifsem Wasser), sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols.

p-Chlorbenzylalkohol $C_7H_7ClO = C_6H_4Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat p-Chlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 160° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 344). — *Darstellung.* Man kocht p-Chlorbenzylchlorid oder p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit Wasser am Kühler (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 88). — Lange Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 66° (B., K.); 70,5° (J., F.). Siedet unzersetzt. In siedendem Wasser wenig löslich, fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird durch Oxydationsmittel in p-Chlorbenzoësäure übergeführt.

Aethyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_4Cl.CH_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (NAQUET, *A. Spl.* 2, 251; BEILSTEIN, KUHLBERG). — Siedep.: 215—218° (SINTENIS, *A.* 161, 335).

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.C_2H_3O_2$. Flüssig. Siedep.: 240° (B., K.).

Rhodanid $C_8H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. Schmelzp.: 17° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 905).

p-Chlorbenzylmercaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Chlorbenzylchlorid und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, *A.* 116, 347; 147, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 84—85° (?) (B.). — Uebelriechende Flüssigkeit; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 19—20° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 167). — $Hg(C_7H_6ClS)_2$. Farblose Nadeln, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem (J., W.).

p-Chlorbenzylsulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ oder auf $C_6H_4Cl.CH_2Br$ (PAULY, *A.* 167, 187). — Dickes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Chlortoluol, HCl und ein Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?) (s. Tolallylsulfür) (P.). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 42° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 166). Löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.S_2$. Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 59° (JACKSON, WHITE). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzylsulfon $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbenzylsulfonsäure, bei der Einwirkung von Chlorbenzylchlorid auf Kaliumsulfit. Unterscheidet sich von jener durch Unlöslichkeit in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* 166, 374). Bei der Oxydation von p-Chlorbenzylsulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn.

Gleichzeitig mit p-Chlorbenzylsulfon werden (bei Anwendung von rohem p-Chlorbenzylchlorid) zwei isomere Sulfone erhalten, die bei 149° und bei 185° schmelzen. Sie verdanken ihre Entstehung augenscheinlich einem Gehalte an isomeren (o-?)Chlorbenzylchloriden (V., H.).

p-Chlorbenzyldisulfon $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_4 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Chlorbenzyldisulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 169). — Wachsartig. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig.

Phenylchlorcarbinoläthyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit alkoholischem Ammoniak (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 805). — Flüssig. Siedep.: 210—212°.

Dichlorbenzylalkohol $C_7H_6Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ und Kaliumacetat Dichlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 350). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77°. In heifsem Wasser sehr wenig löslich, so gut wie gar nicht in kaltem.

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_7H_6Cl.C_2H_3O_2$. Siedep.: 259°.

Trichlorbenzylalkohol $C_7H_5Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 150—160° entsteht wesentlich freier Trichlorbenzylalkohol. — Derselbe krystallisirt und wird von Chromsäuregemisch zu Trichlorbenzoësäure oxydirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 241).

Tetrachlorbenzylalkohol $C_7H_4Cl_4O = C_6HCl_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180° entsteht kein Acetat, sondern freier Tetrachlorbenzylalkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Krystalle.

Pentachlorbenzylalkohol $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2Cl$, Alkohol und Kaliumacetat bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Feine kurze Nadeln. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und in kaltem, absolutem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Brombenzylalkohol $C_7H_7BrO = C_6H_4Br.CH_2.OH$. 1. o-Brombenzylalkohol. Abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 80° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $KMnO_4$ o-Brombenzoësäure.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Oel. (JACKSON, WHITE).

2. p-Brombenzylalkohol. *Bildung.* Wie Chlorbenzylakohol; entsteht auch bei anhaltendem Kochen von p-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ mit Wasser (JACKSON, LOWERY, *B.* 10, 1209). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 69°. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Acetat $C_9H_9BrO_2 = C_7H_6Br.C_2H_3O_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 250—260°.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Bänderartig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 25°. Sehr löslich in Alkohol. Riecht stark und unangenehm (J., L.).

p-Jodbenzylalkohol $C_7H_7JO = C_6H_4J.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid wie p-Brombenzylalkohol (JACKSON, MABERY, *B.* 11, 56; MABERY, *Am.* 2, 251). — Aromatisch riechende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 71,8°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2, Aether.

Rhodanid $C_7H_6J.SCN$. Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 40°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 u. s. w. (M., J.).

Nitrobenzylalkohole $C_7H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$. 1. o-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Beim Kochen von Uronitrotoluolsäure mit verd. Schwefelsäure (JAFFÉ, *H.* 2, 55). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 74°. Lässt sich unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei schnellem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Zerfällt bei der Destillation mit wässriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure $O(N.C_6H_4.CO_2H)_2$.

Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}NO_9$. *Bildung.* o-Nitrotoluol einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn über als o-Nitrobenzoësäure und uronitrotoluolsaurer Harnstoff (JAFFÉ, *H.* 2, 47). Man verdampft den Harn im Wasserbade, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt hierauf mit verd. Schwefelsäure und Aether. Dadurch geht o-Nitrobenzoësäure in den Aether über. Aus der wässrigen Schicht krystallisirt uronitrotoluolsaurer Harnstoff, den man durch Kochen mit $BaCO_3$ zerlegt. Das Filtrat wird concentrirt und mit Alkohol gefällt.

Die freie Säure bildet eine strahlig-krystallinische, asbestähnliche Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol äufserst zerfliefslich. Ihre Lösung ist stark sauer, zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt schon bei schwachem Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) entweicht stürmisch CO_2. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4—5 Thle. H_2O) in o-Nitrobenzylalkohol und eine syrupartige Säure. — $Ba(C_{13}H_{14}NO_9)_2$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_{13}H_{15}NO_9 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 148—149°. In Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

2. m-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäurealdehyd und alkoholischem Kali (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Oel. Siedep.: 175 bis 180° bei 3 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3. p-Nitrobenzylalkohol. Aus dem Acetat mit wässrigem Ammoniak bei 100° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 343). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Geht bei der Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über.

Acetat $C_9H_9NO_4 = C_7H_6(NO_2).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylacetat in höchst concentrirter, gut abgekühlter Salpetersäure (B., K.). Aus p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Blassgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (B., K.), 85° (G.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

Rhodanid $C_7H_6(NO_2).SCN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium oder durch Nitriren von Rhodanbenzyl (HENRY, *B.* 2, 638). — Kleine Nadeln. Nicht destillirbar.

α-Dinitrophenyl-p-Nitrobenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Phenylbenzyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 198°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak leicht in p-Nitrobenzylalkohol und (a-)m-Dinitranilin.

Nitrobenzyldinitro-o-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Benzyl-o-Kresyläther (STÄDEL, *B.* 14, 899). — Schmelzp.: 145°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak p-Nitrobenzylalkohol und Dinitrotoluidin (Schmelzp.: 208°).

p-Nitrobenzylmercaptan $C_7H_7NSO_2 = p\text{-}C_6H_4(NO_2).CH_2.SH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 5, 698). — Blättchen. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Behandeln mit Ammoniak oder Schwefelammonium über in

p-Nitrobenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2S_2$. Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Löslich in Alkohol und Aether (STR.).

Nitrobenzylselencyanid $C_8H_6N_2S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.Se.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzylselencyanid in auf —4° abgekühlte rauchende Salpetersäure oder aus Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium (JACKSON, *A.* 179, 16). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. Fast geruchlos. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

Dinitrobenzylalkohol $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_4(NO_2).CH_2.NO_3$(?). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylalkohol in höchst conc. Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 351). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Liefert mit Chromsäuremischung p-Nitrobenzoësäure; verliert schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Salpetersäure (STÄDEL, *B.* 14, 903).

2. Alkohole $C_8H_{10}O$.

1. **Benzylcarbinol** (normaler Phenyläthylalkohol) $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Aldehyd der α-Toluylsäure $C_6H_5CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 373). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 1,0337 bei 21°. Giebt mit Chromsäuregemisch α-Toluylsäure.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_9.C_2H_3O_2$. Siedep.: 224°, spec. Gew. = 1,0286 (R.).

2. **Methylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Silberacetat wird das Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$ dargestellt und dieses mit Aetznatron verseift (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 141; BERTHELOT, *Z.* 1868, 589). Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 6, 1006). — Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 1,013. Wird der Alkohol tropfenweise in überschüssiges Chloracetyl eingetragen, so bilden sich vorzugsweise das Chlorid C_8H_9Cl und freie Essigsäure.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (THORPE, *Z.* 1871, 131). — Siedep.: 185—187°; spec. Gew. = 0,931 bei 21,9°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_9.C_2H_3O_2$. Siedep.: 213—216°; spec. Gew. = 1,05 bei 17° (R.); 217—220° (THORPE, *Z.* 1871, 132). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in Essigsäure und Styrol C_8H_8. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol.

3. **Tolylcarbinole** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$.

a. o-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus o-Toluylsäurealdehyd und Natriumamalgam (RAYMANN, *Bl.* 27, 498). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Siedep.: 210°.

b. m-Tolylcarbinol (?). *Bildung.* Aus gechlorten (Steinkohlentheer-)Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Kaliumacet erhielt VOLLRATH (*Z.* 1866, 489) ein bei 226° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$. — Aus demselben Chlorxylol stellte VOLLRATH ein flüssiges Mercaptan $C_8H_9.SH$ und ein flüssiges Sulfid $(C_8H_9)_2S$ dar.

c. p-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus p-Tolylsäurealdehyd $CH_3.C_6H_4.COH$ und alkoholischer Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* 124, 255). — Nadeln. Schmelzp.: 58,5—59,5°. Siedep.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

4. **Xylylalkohol** $C_8H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aloë mit Kalk (REMBOLD, *A.* 138, 488). — Flüssig. Löslich in Kali und daraus durch Säuren fällbar. Ist vielleicht ein Phenol.

3. **Alkohole** $C_9H_{12}O$.

1. **Phenylpropylalkohol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Zimmtsäure gebunden im Storax (MILLER, *A.* 188, 202). — *Bildung.* Aus Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH)$ und Natriumamalgam (RÜGHEIMER, *A.* 172, 123), namentlich bei Gegenwart von viel Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). — *Darstellung.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Styron aus Storax (R.). — Dickflüssig. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°. Erstarrt nicht bei — 18°. In Wasser etwas löslich, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 (in Eisessig gelöst) in Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_{11}.C_2H_3O_2$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (RÜGHEIMER).

Substitutionsprodukte. **Dibromphenylpropylalkohol** $C_9H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ u. s. w. s. Styron.

2. **Aethylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylphenylketon und Natriumamalgam (BARRY, *J.* 1874, 535). — Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 0,99 bei 15°.

3. **Dimethylphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$. Die Sulfonsäure $OH.C_3H_6.C_6H_4.SO_3H$ dieses Alkohols entsteht bei der Oxydation von Isopropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (R. MEYER, BAUR, *B.* 12, 2239). — Das Kalisalz $K.C_9H_{11}SO_3$ giebt mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{10}SO_2Cl_2$, aus welchem durch NH_3 das Amid $C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$ (?) entsteht.

4. **Alkohole** $C_{10}H_{14}O$.

1. p-**Cuminalkohol** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Cuminol $C_3H_7.C_6H_4.COH$ und alkoholischem Kali (KRAUT, *A.* 92, 66). — Flüssig. Siedep.: 242° (246,6° cor.); spec. Gew. = 0,9775 bei 15° (KRAUT, *A.* 192, 224). In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen (R. MEYER, *B.* 10, 153). Liefert bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub Cymol $C_{10}H_{14}$, indentisch mit dem im römischen Kümmelöl vorkommendem (KRAUT, *A.* 192, 224).

Carbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Cuminchlorid $C_{10}H_{13}Cl$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). Bei der Destillation mit Wasser geht das Cuminchlorid allein über. — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Verflüchtigt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, in Alkohol und Aether.

2. **Methyltolylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Acetocinnamon $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 255). — Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

3. Das **Amidoderivat** $C_{10}H_{13}(NH_2)O$ (S. 1051) ist wahrscheinlich das Derivat eines Alkohols und nicht eines Phenols.

5. **Phellylalkohol** (Cerin) $C_{17}H_{28}O$.

Vorkommen. In der Korksubstanz. Wird daraus durch Auskochen mit Alkohol erhalten (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — Krystallinisch. Schmelzp.: 100°. Löslich in 500 Thln. siedendem und in 5000 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

6. **Sycocerylalkohol** $C_{18}H_{30}O$.

Vorkommen. An Essigsäure gebunden in dem Harze von Ficus rubiginosa (New South Wales) (H. MÜLLER, WARREN, *J.* 1861, 638). — *Darstellung.* Dem Harze werden durch kalten Alkohol harzige Beimengungen entzogen. DenRückstand krystallisirt man aus siedendem Alkohol um und zerlegt ihn dann durch Natriumalkoholat. — Sehr dünne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Acetat $C_{20}H_{32}O_2 = C_{18}H_{29}.C_2H_3O_2$. Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118—120°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether.

XXVII. Aromatische Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gehen hervor durch Substitution eines Wasserstoffatomes in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} durch CO_2H. Je nachdem diese Substitution im Kern oder

in den Seitenketten erfolgt, sind verschiedene Isomerien möglich. Für eine Säure $C_9H_{10}O_2$ hat man z. B.:

1. $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. 2. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. 3. $C_6H_5.CH(CO_2H)CH_3$.

Säure 1 ist ein Biderivat des Benzols und existirt daher in 3 Modifikationen (o-, m-, p-Säure).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der Homologen des Benzols. Alle Homologen mit nur einer Seitenkette gehen hierbei in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ über. Von den Homologen des Benzols mit 2 oder mehr Seitenketten wird zunächst nur eine Seitenkette in CO_2H umgewandelt:

$$CH_3.C_6H_4.C_3H_7 \text{ liefert } CH_3.C_6H_4.CO_2H.$$

Wie in diesem Beispiel, so auch in einigen anderen, wird die längere Seitenkette zunächst oxydirt. Eine Umwandlung der endständigen Methylgruppe einer Seitenkette im Carboxyl gelingt nicht. Oxydirt man z. B. Aethyltoluol $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3$, so entsteht nicht etwa $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, sondern die Säure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. Es ist dies offenbar auf den Umstand zurückzuführen, dass der Wasserstoff in einer Gruppe $R.CH_2.R_1$ leichter oxydirt wird, als der Wasserstoff im Methyl und der tertiäre Wasserstoff (in der Gruppe $R.CHR_1R_{11}$) wiederum leichter als der Wasserstoff in $R.CH_2R_1$. Im Aethyltoluol wird daher zunächst der Wasserstoff in der Aethylgruppe oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3$; der entstandene Alkohol wird natürlich sofort weiter oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2O$ und endlich $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + CH_2O_2$. Das Verhalten der Cuminsäure bestätigt diese Anschauung in schlagender Weise. Bei vorsichtig geleiteter Oxydation entsteht aus dieser Säure zunächst eine Oxysäure (R. Meyer, *B.* 11, 1283):

$$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

und dann wird durch weitere Oxydation gebildet:

$$CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2 + O_6 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

Enthält ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} mehrere Seitenketten in unsymmetrischer Lagerung so können, bei der Oxydation, isomere Säuren auftreten. Aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3(CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4)$ können daher 3 isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ entstehen 1) $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$; 2) $CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1:3:4$ und 3) $CH_3 : CH_3 : CO_2H = 1:3:4$. Zwei von diesen Säuren (1 und 3) treten auch wirklich auf bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} benutzt man fast ausschliesslich verdünnte Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (s. S. 60), weil in diesem Falle die Oxydation sich hauptsächlich nur auf eine Seitenkette erstreckt und auch Körper der o-Reihe oxydirt werden, was z. B. mit Chromsäure nicht gelingt. Es ist dabei aber nicht zu vermeiden, dass die gleichzeitig frei werdenden salpetrigen Dämpfe eine theilweise Nitrirung der gebildeten Säure bewirken. Die erhaltene Säure muss daher gereinigt werden, und zwar zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen, weil sich dann die Nitrosäuren nur wenig verflüchtigen, etwa entstandene mehrbasische Säuren aber völlig zurück bleiben. Den letzten Rest an beigemengter Nitrosäure entfernt man durch Kochen mit Zinn und starker Salzsäure. Die Nitrosäure geht dann als leicht lösliche Amidosäure in die Salzsäure über (Beilstein, *A.* 137, 303).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ lassen sich ferner aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Behandeln derselben mit CO_2 oder $COCl_2$ in Gegenwart von Chloraluminium (Friedel, Crafts):

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H. \qquad C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Chlorkohlenoxyd erzeugt zunächst ein Säurechlorid, das aber durch Wasser leicht in HCl und die Säure zerlegt werden kann.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Glühen der Sulfonsäuresalze $C_nH_{2n-7}.SO_3K$ mit Natriumformiat (V. Meyer, *A.* 156, 273).

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

Erhitzt man dieselben Sulfonsäuresalze mit Cyankalium so erhält man Säurenitrile (Merz, *Z.* 1868, 33).

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Säurenitrile werden ebenfalls gebildet bei anhaltendem Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver (Weith, *B.* 6, 212)

$$C_6H_5N.CS + Cu = CuS + C_6H_5.NC = CuS + C_6H_5.CN$$

und beim Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit KCN. Diese Reaktion erfolgt aber nur leicht, sobald das Haloïd sich in der Seitenkette be-

findet. $C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl$. Befindet sich das Haloïd im Kerne, so lässt man (z. B. auf das Bromderivat) gleichzeitig Kohlensäure und Natrium einwirken (KEKULÉ, *A.* 137, 178).

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Oder man erhitzt das Bromderivat mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 125).

$$C_6H_5Br + Cl.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Dass entsprechend den einbasischen Säuren der Fettreihe die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ auch durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde, sowie durch Anlagerung von Wasserstoff an wasserstoffärmere Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ u. a., gebildet werden können, versteht sich von selbst. Dasselbe gilt für die Bildung der Homologen der Benzoësäure aus solchen alkylirten Derivaten des Acetessigesters oder der Malonsäure, welche aromatischen Alkoholen entsprechen. Aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid entsteht Benzylessigester $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$, der beim Verseifen in Essigsäure und Benzylessigsäure zerfällt. Benzylmalonsäure $CH(C_7H_7)(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Benzylessigsäure $CH_2(C_7H_7).CO_2H$.

In ihrem allgemeinen Verhalten entsprechen die aromatischen Säuren durchaus den gesättigten Fettsäuren, nur ist bei ihnen keine solche stufenweise Aenderung in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar wie bei den Fettsäuren. Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind flüssig, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar; die niedrigen Homologen sind flüssig, die höheren fest. Die Dichtigkeit nimmt ab, ebenso die Löslichkeit in Wasser; der Siedepunkt wächst stetig. Die aromatischen Säuren zeigen keine dieser Regelmässigkeiten. Sie sind alle fest, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether. Sie verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Siedepunkte liegen ziemlich hoch; Regelmässigkeiten sind bei denselben noch nicht allgemein festgestellt.

Von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ leiten sich alle Derivate ab, die von einbasischen Säuren der Fettreihe bekannt sind. Es existiren also auch hier Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile, Isonitrile u. s. w. Eine besondere Erwähnung verdienen nur die Substitutionsprodukte. Es kann der Wasserstoff im Alkyl der Säure durch Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, OH, SO_3H vertreten werden und zwar kann der eintretende Stoff den Wasserstoff im Kern oder in der Seitenkette ersetzen. Substitutionsprodukte der ersteren Art zeichnen sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus; Substitutionsprodukte, welche den substituirenden Stoff (namentlich wenn dieser saurer Natur ist) in der Seitenkette enthalten, sind meist sehr unbeständig und verlieren leicht die substituirenden Stoffe. Bei direkter Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. erfolgt fast stets Substitution von Wasserstoff im aromatischen Kern. Bei höherer Temperatur gelingt es zwar, den Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor und Brom zu ersetzen, immerhin erfolgt aber diese Substitution sehr schwierig. Eine Nitrirung der Seitenketten ist bei den Säuren ebenso wenig möglich, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen. Die substituirten Säuren entstehen ausserdem durch Oxydation der Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. $C_6H_4(NO_2).CH_3 + O_3 = C_6H_4(NO_2).CO_2H + H_2O$. Weil diese Derivate schwerer oxydirt werden als die Kohlenwasserstoffe selbst (namentlich wenn im Alkyl der Säure Wasserstoff durch NO_2 oder SO_3H vertreten ist), so wendet man in diesem Falle nicht Salpetersäure, sondern das S. 59 beschriebene Chromsäuregemisch an. Der Verlauf der Oxydation scheint davon abzuhängen, ob sich neben der zu oxydirenden Seitenkette negative Gruppen finden oder nicht. Im ersten Falle wird die Oxydation meist erschwert und findet oft gar nicht statt. So werden z. B. o-Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen durch Chromsäuregemisch nicht in Säuren übergeführt. Offenbar übt die negative Nitrogruppe auf die neben ihr befindliche Seitenkette einen schützenden Einfluss aus. — Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Haloïden in der Seitenkette entstehen durch direkte Addition von Haloïden an ungesättigte Säuren. So liefert Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ sehr leicht Phenyldibrompropionsäure $C_9H_8Br_2O_2$. — Von den nitrirten Säuren leiten sich alle dieselben Reduktionsprodukte ab, welche auch durch Reduktion von nitrirten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man kennt demnach Azoxy-, Azo-, Amidosäuren u. s. w.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen alle Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. $C_nH_{2n-8}O_2 = CO_2 + C_{n-1}H_{2n-8}(C_{n-1}H_{2n-8} + CH_2 = C_nH_{2n-6})$. Eine gleiche glatte Spaltung gelingt bei den Substitutionsprodukten — die Amidosäuren ausgenommen — meistens nicht, da Nebenreaktionen eintreten. — Durch Glühen der Calciumsalze für sich resultiren Ketone.

Die Homologen der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ sind einer weiteren Oxydation fähig.

Enthalten dieselben nur eine Seitenkette, so entsteht bei der Oxydation (mit Chromsäuregemisch) Benzoësäure, aus den Säuren mit 2 und mehr Seitenketten zwei- und mehrbasische Säuren. Aus a-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ entsteht $C_6H_5.CO_2H$. Aus p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CH_3$ entsteht $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$. — Die Säuren $C_nH_{2n-7}.CO_2H$ können direkt in die Base $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt werden (s. Dibenzhydroxamsäure)

Aetherifikation der aromatischen Säuren s. S. 184.

1. **Benzoësäure** $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Benzoëharz, im Drachenblute, Perubalsam, Tolubalsam, im Bibergeil (s. Castorin). Nach älteren (bisher nicht controlirten) Angaben soll Benzoësäure auch in verschiedenen Pflanzen vorkommen. In den Preisselbeeren ist sie von Löw (*J. pr.* [2] 19, 312) nachgewiesen worden. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Toluol C_7H_8, Benzylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtsäure etc.: siehe oben. Entsteht, neben Phtalsäure $C_8H_6O_4$, beim Behandeln von Benzol mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte. Giebt man dem Gemenge etwas Ameisensäure hinzu so wird mehr Benzoësäure gebildet (Carius, *A.* 148, 51 u. 59). Beim Einleiten von CO_2 in mit Chloraluminium versetztes Benzol (Friedel, Crafts, *J.* 1878, 739). — Beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Wasser im Rohr. $C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl$. Beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure: $(C_7H_5O)NH.CH_2.CO_2H + H_2O = C_7H_6O_2 + NH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Glühen von phtalsaurem Calcium mit Aetzkalk (Depouilly, *A. Spl.* 4, 128). $2C_6H_4(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. — Bildung der Benzoësäure aus Brombenzol, Benzolsulfonsäure und Anilin s. oben. — *Darstellung.* Aus Benzoëharz. Die officinelle Benzoësäure darf nur durch Sublimation aus Benzoëharz dargestellt werden (Apparat dazu von Hager, s. dessen Commentar zur *Pharmacop. German.* 1, 43). Man verwandelt am besten Siam-Benzoë, weil dieselbe sicher zimmtsäurefrei ist. Durch Sublimation lässt sich nicht alle Benzoësäure aus dem Harze gewinnen. Dies gelingt nur durch anhaltendes Digeriren des fein gepulverten Harzes mit Kalk oder Soda (auf 100 Thle. Harz 20—24 Thle. krystallisirte Soda oder 25 Thle. CaO) und Wasser. Bei Anwendung von Kalk fällt die Benzoësäure reiner aus, dafür ist aber der Rückstand weiter nicht verwerthbar. Mit Soda wird eine stärker gefärbte Säure erhalten, der Harzrückstand kann aber auf Räucherkerzen u. drgl. verarbeitet werden.

Aus Harn. Der Harn von Pferden, Kühen etc. wird auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen abgedampft, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und die nach einigen Stehen in der Kälte abgeschiedene Hippursäure abfiltrirt. Man kocht sie $^1/_4$ Stunde lang mit roher Salzsäure.

Aus Phtalsäure. Man erhitzt phtalsauren Kalk mit Kalkhydrat auf 330—350°. — Zweckmässiger ist es, nach Laurent (*J.* 1868, 549) aus phtalsaurem Ammoniak, durch Erhitzen, Phtalimid darzustellen und dieses mit gelöschtem Kalk zu destilliren. Man erhält dann Benzonitril, welches man durch Kochen mit Natronlauge in Benzoësäure überführt.

I. $C_6H_4(CO_2.NH_4)_2 = C_6H_4(CO)_2.NH + NH_3 + 2H_2O$. — II. $C_6H_4(CO)_2NH + CaO = C_6H_5.CN + CaCO_3$. — III. $C_6H_5.CN + NaOH + H_2O = C_6H_5.CO_2Na + NH_3$..

Aus Toluol. Man erhitzt Benzotrichlorid mit Wasser in geschlossenen Gefäfsen. Der Säure hängt leicht die kaum zu entfernende Chlorbenzoësäure an (Rad, *D.* 231, 538). — Man kocht Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure (Grimaux, Lauth, *Bl.* 7, 100); am besten wendet man 100 Thle. C_7H_7Cl, 300 Thle. Salpetersäure (von 35° B.) und 200 Thle. Wasser an (Lunge, *B.* 10, 1275).

Zur Reinigung wird die Benzoësäure aus (25 Thln.) siedendem Wasser umkrystallisirt Man entfärbt sie durch Thierkohle oder durch Kochen (und Umkrystallisiren) aus verdünnter Salpetersäure.

Glänzende, monokline (Bodewig, *J.* 1879, 675) Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 121,4°; Siedep.: 249,2° (cor.) (Kopp, *A.* 94, 303). Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt und auch die Löslichkeit im Wasser nimmt dann zu (Beilstein, Reichenbach, *A.* 132, 318). Spec. Gew. = 1,201 bei 21° (Mendelejew, *J.* 1858, 274); = 1,0838 bei 121,4° (im flüssigen Zustande, gegen Wasser von 0° Kopp); = 1,337 (bei gewöhnl. Temp.; sublimirte Säure) (Rüdorff, *B.* 12, 250); = 1,292 (Schröder, *B.* 12, 562). 1 Thl. Benzoësäure löst sich bei 0° in 640 Thln. Wasser (Ost, *J. pr.* [2] 17, 232). 1000 Thle. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Thle.; bei 10° 2,068 Thl., bei 17,5° 2,684 Thl.; bei 31° 4,247 Thle; bei 40° 5,551 Thle.; bei 60,5° 12,132 Thle.; bei 70° 17,81 Thle.; bei 75° 21,931 Thl. (Bourgoin, *A. ch.* [5] 15, 168). 60 Thle. einer Lösung in absolutem Aether bei 15° halten 23,86 Thle; 100 Thle. einer Lösung in Alkohol (90 %) halten bei 15° 29,39 Thle.; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 15° halten 31,84 Thle. Benzoësäure (Bourgoin, *Bl.* 29, 245). — Benzoësäure sublimirt schon bei 100°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk (Mitscherlich) oder beim Schmelzen mit Natron (Barth, Schreder, *B.* 12, 1256) in CO_2 und Benzol. Dieselbe Zerlegung erleidet die Benzoësäure beim

Durchleiten durch eine glühende Röhre, nur wird dabei das Benzol gröfstentheils in Diphenyl umgewandelt (G. SCHULTZ, *A.* 174, 202).

Beim Erwärmen von Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. Wasser) auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2 und Phtalsäure (CARIUS, *A.* 148, 72). Kocht man Benzoësäure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure, so wird etwas Bernsteinsäure gebildet (SHEPARD, MEISSNER, *J.* 1866, 398). In den Organismus eingeführte Benzoësäure geht in den Harn zumeist als Hippursäure über (WÖHLER), gleichzeitig wandelt sich aber ein Theil in Bernsteinsäure um (SHEPARD, MEISSNER). Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Benzoësäure mit Natriumamalgam werden Benzylalkohol, ein krystallisirter Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (Isohydrobenzoïn?) und Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$ gebildet (HERRMANN, *A.* 132, 75). Benzoësäure, über glühenden Zinkstaub geleitet, wird zu Bittermandelöl reducirt (BAEYER, *A.* 140, 296). Von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) wird Benzoësäure bei 275—280° zunächst zu Toluol C_7H_8 und dann zu C_7H_{14} und C_6H_{12} reducirt (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Beim Schmelzen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat entsteht Bittermandelöl (PIRIA). Beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit ameisensaurem Natrium werden Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet (RICHTER, *B.* 6, 876). Dieselben Säuren entstehen auch beim Erhitzen des Natriumbenzoates für sich (CONRAD, *B.* 6, 1395). Bei der Destillation von Calciumbenzoat erhält man Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$, wenig Benzol, Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ und Tetraphenylmethan $C_{25}H_{20}$ (FRANCHIMONT, KEKULÉ, *B.* 5, 909). Derselbe Kohlenwasserstoff wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). Bei der Destillation von Baryumbenzoat mit Schwefel werden Benzol, Benzoësäure, Benzophenon, Diphenyl u. a. gebildet (RADZISZEWSKI, SOKOLOWSKI, *B.* 7, 143; vrgl. PFANKUCH, *J. pr.* [2] 6, 110). — Bei der Destillation von Kupferbenzoat treten Benzol, Benzoësäure, Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$ und Phenol auf (LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 190). Wird nur auf 275° erhitzt, so bleibt im Rückstande salicylsaures Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 88 u. 91). — Silberbenzoat und flüssiges $COCl_2$ wirken nach der Gleichung: $Ag.C_7H_5O_2 + COCl_2 = C_7H_5O.Cl + CO_2 + AgCl$ (V. MEYER, *A.* 156, 271).

Benzoësaure Salze: SESTINI, *Bl.* 13, 488. — $NH_4.C_7H_5O_2$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1857, 332). Spec. Gew. = 1,262 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Beim Verdunsten der Lösung entsteht ein saures Salz (BERZELIUS); — $NH_4.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$ — s. S. 1101. — Das Lithiumsalz bildet Blättchen, die sich in $3^1/_2$ Thln Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 100° und in 10 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,838) lösen (SHUTTLEWORTH, *J.* 1875, 556). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Beim Behandeln des wasserfreien Salzes mit Chlorschwefel bildet sich Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ (HEINTZ, *J.* 1856, 464; CARIUS, *A.* 106, 299). Bei der Destillation mit Chlorjod treten Jodbenzol und CO_2 auf. $C_6H_5.CO_2Na + ClJ = C_6H_5J + NaCl + CO_2$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 119). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Zerfällt durch Bromcyan in Benzonitril und $CO_2.C_6H_5.CO_2K + CNBr = C_6H_5.CN + CO_2 + KBr$ (CAHOURS, *A.* 108, 319); — $K.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$. Blätter (aus Alkohol), wenig löslich in kaltem Wasser (GERHARDT, *J.* 1852, 450). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 1 g wasserfreies Salz löst sich in 22 ccm Wasser von 25°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische (?) (SCHABUS, *J.* 1854, 409) Nadeln (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 191; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 151). 1 Thl. löst sich in 37,7 Thln. Wasser von 5° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 320). Spec. Gew. = 1,435—1,457 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen (KOLBE, LAUTEMANN). Spec. Gew. = 1,800 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — $Zn.\bar{A}_2$. Tafeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 106, 325). — $Hg_2(C_7H_5O_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag (HARFF); — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser, löslich in 370 Thln. Alkohol (HARFF). — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Al_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Röthlichweifser Niederschlag; — $C_7H_6O_2.9Sn(OH)_4 + 9H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol (BERZELIUS); — $Pb(C_7H_5O_2)_2.2PbO$ (BERZELIUS); — $Pb(C_7H_5O_2)(C_2H_3O_2).3PbO$ (?) (VARRENTRAPP, *A.* 35, 79). — $Cr(C_7H_5O_2)_2$ (bei 100°) (MOBERG, *J. pr.* 44, 330); — $Cr(C_7H_5O_2)_3 + xH_2O$. Hellblauer Niederschlag. Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol über in $Cr_2(C_7H_5O_2)_4(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 124, 169). — $Mn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (JOHN). — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?). Krystalle (BERZELIUS); — $Fe_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + 6H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag (HISINGER, THOMSON). — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Tafeln. — $Ag.C_7H_5O_2$. Dicker, weifser Niederschlag, krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Blättchen (WÖHLER, LIEBIG). Löslich in 1,96 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH).

Benzoësaurer Harnstoff $(CH_4N_2O)_2.C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Harnstoff und Benzoësäure in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — Blättrige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Methylester $CH_3.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Benzoësäure in

überschüssigem Holzgeist mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden im Wasserbade und fällt dann mit Wasser (CARIUS, *A.* 110, 210) (Darstellung von reinem Holzgeist). — Flüssig. Siedep.: 199,2° bei 746,4 mm; spec. Gew. = 1,1026 bei 0°, = 1,0876 bei 16,3° (KOPP, *A.* 94, 307), = 1,0921 bei 12,3° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_5O_2$. Siedep.: 212,9° bei 745,5 mm; spec. Gew. = 1,0657 bei 0°, = 1,0556 bei 10,5° (KOPP), = 1,0517 bei 14,1° (MENDELEJEW). Siedep.: 211,2° (cor.); spec. Gew. = 1,0502 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 208). Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt BaO auf 150—180° in Baryumbenzoat und Baryumalkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271). Natriumalkoholat erzeugt wesentlich Natriumbenzoat und Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (GEUTHER, *J.* 1868, 513), daneben entstehen Ameisensäure, ein Oel $C_{24}H_{24}O_3$(?) (Siedep.: 217°) und eine über 360° siedende zähe Masse $C_{37}H_{38}O$ (SCHIELE, *J. pr.* [2] 4, 445). Beim Erhitzen mit Brom auf 170—270° wird freie Benzoësäure gebildet und gebromtes Bromäthyl $C_2H_4Br_2$ (NAUMANN, *A.* 133, 200). $C_7H_5O_2.C_2H_5 + 2Br = C_7H_6O_2 + C_2H_4Br_2$. PCl_5 wirkt nicht auf Benzoësäure-Aethylester (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533).

Verbindungen von Benzoëester. Mit Titanchlorid: DEMARÇAY, *Bl.* 20, 229. Diese Verbindungen sind fest, krystallinisch; sie zersetzen sich beim Schmelzen. $C_2H_5.C_7H_5O_2.2TiCl_4$. Liefert bei oft wiederholter Destillation einen Körper $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_4.2C_7H_5O.Cl$. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_4$. — $2(C_2H_5.C_7H_5O_2).TiCl_4$. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.TiCl_3(OC_2H_5)$. Entsteht aus $TiCl_3(OC_2H_5)$ und Benzoëester. — Mit Aluminiumchlorid. — $C_2H_5.C_7H_5O_2.AlCl_3$. Krystallinisch, leicht löslich in Benzol. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Benzoëester (GUSTAVSON, *B.* 13, 157).

Propylester $C_3H_7.C_7H_5O_2$. Siedep.: 229,5° (cor.); spec. Gew. = 1,0316 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 28).

Isopropylester $C_3H_7.C_7H_5O_2$. Flüssig. Zerfällt bei der Destillation völlig in Benzoësäure und Propylen. (Charakteristisch; Reaktion auf Isopropylalkohol) (LINNEMANN, *A.* 161, 51). Nach SILVA (*Bl.* 12, 225) siedet der Ester bei 218°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°, = 1,013 bei 25°.

Normalbutylester $C_4H_9.C_7H_5O_2$. Dickflüssig. Siedep.: 247,3° (cor.); spec. Gew. = 1,0000 bei 20°. Erstarrt nicht bei —20° (LINNEMANN, *A.* 161, 192).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_7H_5O_2$. Siedep.: 260,7° bei 745,6 mm; spec. Gew. = 1,0039 bei 0°, = 0,9925 bei 19,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Entsteht auch beim Erhitzen von benzoësaurem Aethylester mit Isoamylalkohol auf 217—240°. Erhitzt man benzoësaures Aethyl mit essigsaurem Isoamyl auf 300°, so entstehen essigsaures Aethyl und benzoësaures Isoamyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

Oktylester $C_8H_{17}.C_7H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 305—306° (ZINCKE, *A.* 152, 7).

Isocaprinester $C_{10}H_{21}.C_7H_5O_2$. Siedet weit über 280° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_7H_5O_2$. Schuppen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol (BECKER, *A.* 102, 221).

Allylester $C_3H_5.C_7H_5O_2$. Flüssig. Siedep.: 242° (ZININ, *A.* 96, 362); 230° (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 360); 228° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 297).

Acetylcarbinolester $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3.CO.CH_2).C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Chloraceton und alkoholischem Kaliumbenzoat (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 639). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 23,5—24°. Siedep.: 263—264°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen zunächst ölig aus.

Aethylenester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_4(C_7H_5O_2)_2$. Gerade, rhombische Prismen (aus Aether (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 67°. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (WÜRTZ, *J.* 1859, 486).

Benzoësalzsäureäthylenester $C_9H_9ClO_2 = Cl.C_2H_4.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 100° erhitztes Gemenge von Glykol und Benzoësäure (SIMPSON, *A.* 113, 121). — Flüssig. Siedep.: 260—270°.

Propylenester $C_{17}H_{16}O_4 = C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$. a. Normalpropylenester $CH_2(CH_2.C_7H_5O_2)_2$. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (REBOUL, *A. ch.* (5) 14, 500).

b. Gewöhnlicher Isopropylenester $CH_3.CH(C_7H_5O_2).CH_2(C_7H_5O_2)$. Zähe Flüssigkeit; Siedep.: 240° bei 12—14 mm (FRIEDEL, CRAFTS, *Z.* 1871, 490; vrgl. MAYER, *A.* 133, 255).

c. Acetonäther $(CH_3)_2.C(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus $(CH_3)_2CClJ$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 360), $(CH_3)_2CBr_2$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 195) und Silberbenzoat. — Grofse, monokline Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 69—71°. Siedet unzersetzt bei 230—240° bei 10 mm (O.). Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Benzoësäure und Aceton.

Amylenester $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. Blätter. Schmelzp.: 123° (MAYER, *A.* 133, 256).

Benzoësaures Glycerin. Monobenzoïn $C_{10}H_{12}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_7H_5O_2)$. *Bildung.* Durch 15—20 stündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Glycerin auf 275° (BER-

THELOT, Chimie org. fondée s. l. synth. 2, 108). — Zähes Oel. Spec. Gew. = 1,228 bei 16,5°. Aeufserst löslich in Aether und Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

Tribenzoïn $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$. *Darstellung.* 1 Thl. Monobenzoïn wird mit 10—15 Thln. Benzoësäure 4 Stunden lang auf 250° erhitzt (BERTHELOT). — Nadeln (aus Aether).

Benzochlorhydrin $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_3H_5(OH)(C_7H_5O_2)Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Benzoësäure und Glycerin (BERTHELOT, Chim. org. synth. 2, 146). — Flüssig. Erstarrt bei —40°.

Benzodichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_7H_5O_2)Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Chlorbenzoyl bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Oelig. Spec. Gew. = 1,441 bei 8°. Siedep.: 222° bei 40—50 mm.

Benzosuccinin $C_{14}H_{14}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Benzoësäure und Bernsteinsäure auf 200° (BERTHELOT, *J.* 1856, 603). — Zähe, schwarzbraune Masse.

Benzoësaurer Erythrit. Monobenzoat $C_{11}H_{14}O_5 = C_4H_6(C_7H_5O_2)(OH)_3$. *Bildung.* Aus Erythrit und Benzoësäure bei 250° (BERTHELOT, Chim. org. 2, 224). — Harzig, wird mit der Zeit krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabenzoat $C_{32}H_{26}O_8 = C_4H_6(C_7H_5O_2)_4$. *Bildung.* Aus dem Monobenzoat und 10—15 Thln. Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Pinittetrabenzoat (Pentabenzoat?). *Bildung.* Aus Benzoësäure und Pinit bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 46, 76). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Benzoësaurer Mannit. Mannitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_2(OH)_2O$. *Bildung.* Aus Mannit und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT, Chim. org. synth. 2, 193). — Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Mannitandibenzoat und Benzoësäure bei 200—250° (BERTHELOT). — Festes Harz.

Benzoësaurer Dulcit. Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Dulcit und 8 Mol. Chlorbenzoyl bei 150° (BOUCHARDAT, *A. ch.* (4) 27, 163). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sublimirt bei 220° unter geringer Zersetzung. Verdünnte, wässrige Alkalien wirken sehr langsam ein. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Hexanitrobenzoat $C_6H_8(C_7H_4.NO_2.O_2)_6$.

Dulcitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_2(OH)_2O$. *Darstellung.* Wie Mannitandibenzoat (BERTHELOT). — Terpentinartiges Harz. Sehr löslich in Aether.

Dulciantetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_9 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_4O$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcithexabenzoat und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus starkem Alkohol in der Mutterlauge (BOUCHARDAT). — Harzig. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem, leicht in Aether. Verdünnte Alkalien zerlegen den Aether selbst bei 140—150° nur langsam (in über 8 Stunden) in Benzoësäure und Dulcitan.

Glukosedibenzoat $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glukose und Benzoësäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). — Dickflüssig. Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure Glukose.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kupferbenzoat (ETTLING, STENHOUSE, *A.* 53, 77, 99; LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 191). Aus Phenol und Benzoylchlorid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 75); beim Kochen von Phenol mit Benzamid $C_7H_5O.NH_2$ (GUARESCHI, *A.* 171, 141). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol) (BODEWIG, *J.* 1879, 675). Schmelzp.: 68—69°; Siedep.: 314° (cor.) (GUARESCHI). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Wird von wässriger Kalilauge sehr schwer, von alkoholischer Kalilauge sehr leicht verseift.

Substitutionsprodukte: LIST, LIMPRICHT.

Chlorphenylester $C_{13}H_9ClO_2 = C_6H_4Cl.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Phenylbenzoat (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 87°. Giebt mit alkoholischem Kali Benzoësäure.

Bromphenylester $C_6H_4Br.C_7H_5O_2$ und **Dibromphenylester** entstehen beim Uebergiefsen von Phenylbenzoat mit Brom. Beide Verbindungen krystallisiren und liefern mit alkoholischem Kali Benzoësäure (L., L.).

Dinitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenol und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 77). — Gelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Aether.

Trinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.C_7H_5O_2$. *Darstellung.* Aus Prikrin-

säure und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus kochendem Alkohol). In kaltem Alkohol noch schwerer löslich als der Dinitrophenylester; sehr wenig löslich in kaltem Aether.

m-(?)**Nitrobenzoësäure-Dinitrophenylester** $C_{13}H_7N_3O_8 = C_6H_3(NO_2)_2.C_7H_4(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylbenzoat in Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT). — Krystallinisch. Schmelzp.: 150°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Nitrobenzoësäure und Dinitrophenol.

m-(?)**Nitrobenzoësäure-Dibromphenylester** $C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3Br_2$. Beim Behandeln von Dibromphenylbenzoat mit Salpeterschwefelsäure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 90—100°.

Oxyazobenzolbenzoat $C_{19}H_{14}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_7H_5O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist (TSCHIRWINSKY, *B.* 6, 561).

Kresylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O_2$. a. o-Derivat. Flüssig (ENGELHARDT LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621; KEKULÉ, *B.* 7, 1007).

b. m-Derivat. Krystallinisch. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 290—300° (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

c. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht auch beim Kochen von Benzamid mit (rohem) Kresol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Tafeln. Schmelzp.: 70° (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Thymylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{10}H_{13}.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus Thymol und Chlorbenzoyl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Krystallinisch. Schmilzt bei Blutwärme. Wird von conc. Schwefelsäure in Benzoësäure und Thymolsulfonsäure zerlegt.

Nitrosothymylester $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}(NO).C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus Nitrosothymolkalium und Chlorbenzoyl (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Benzylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.C_7H_5O_2$. *Vorkommen.* Im Perubalsam (KRAUT, *A.* 152, 130). — *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Chlorbenzoyl (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 40). — Blätter, unter 20° schmelzend; Siedep.: 345° (C.). Flüssig; Siedep.: 303—304° (cor.); spec. Gew. = 1,114 bei 18,5° (K.).

Sycocerylester $C_{25}H_{34}O_2 = C_{18}H_{29}.C_7H_5O_2$. Prismen (aus $CHCl_3$). Spurenweise löslich in absolutem Alkohol, in jedem Verhältniss in $CHCl_3$ und Benzol (WARREN, MÜLLER, *J.* 1861, 641).

Benzoësaurer Isovaleraldehyd (Isoamylidendibenzoat) $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Benzoësäureanhydrid bei 260° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* 109, 298). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°; Siedep.: 264°. Unlöslich in Wasser. Wird von Aetzkali in Benzoësäure und Isovaleraldehyd zerlegt.

Derivate der Benzoësäure. **Benzoylfluorid** $C_7H_5O.Fl = C_6H_5.CO.Fl$. *Bildung.* Man übergiefst KFl.HFl mit Chlorbenzoyl (BORODIN, *A.* 126, 60). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161,5° bei 745 mm. Schwerer als Wasser. Greift das Glas kaum an. Zerfällt durch Wasser in HFl und Benzoësäure.

Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5.CO.Cl$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Chlor (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 262). Aus Benzoësäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 40); aus Benzoësäure, Kochsalz und Kaliumpyrosulfat bei 200°. $C_7H_6O_2 + 2NaCl + K_2S_2O_7 = C_7H_5OCl + HCl + Na_2SO_4 + K_2SO_4$ (BEKETOW, *A.* 109, 256). Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über ein auf 200° erhitztes Gemenge Benzoësäure und P_2O_5 (FRIEDEL, *B.* 2, 80). Beim Versetzen einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol mit Chloraluminium. $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$ (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1855). Aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (CARIUS, *A.* 106, 302). — *Darstellung.* Man destillirt Benzoësäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge PCl_5. — Man trägt in 1 Thl. $POCl_3$ 1,9 Thle. trocknes Natriumbenzoat ein. $2C_7H_5O_2Na + POCl_3 = 2C_7H_5OCl + NaCl + NaPO_3$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 198—198,3° bei 749,4 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei 0°, = 1,2142 bei 19° (KOPP, *A.* 95, 34).

Chlorbenzoyl theilt mit allen Säureanhydriden die Eigenschaft leicht doppelte Umsetzungen einzugehen. Beim Erhitzen mit Jodkalium entsteht Benzoyljodid, mit Cyanquecksilber entsteht Benzoylcyanid, mit Wasserstoffkupfer CuH Bittermandelöl u. s. w. — Kaliumcyanat liefert mit Benzoylchlorid Benzonitril (SCHIFF, *A.* 101, 93) und Kyaphenin (CLOËZ); Rhodankalium liefert Benzonitril und CS_2 (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Rhodanblei aber Benzoylrhodanid. Beim Erhitzen mit Baryumoxyd auf 140—150° wird Benzoësäureanhydrid gebildet (GAL, *A.* 128, 127). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt, in der Kälte, Benzoylschwefelsäure $C_7H_5O.SO_4H$, beim Erwärmen aber die isomere Benzoësulfonsäure $CO_2H.C_6H_4(SO_3H)$ (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279), neben etwas $C_6H_4Cl.CCl_3$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 55). Chlorbenzoyl, mit Wasserstoff über erhitzten Palladiummohr geleitet, wird zu Bittermandelöl und Benzylalkohol reducirt (SAYTZEW,

J. pr. [2] 6, 128). — Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Chlorbenzoyl mit Natriumamalgam soll, neben Benzylalkohol, krystallisirtes, bei 146° schmelzendes Dibenzoyl $(C_7H_5O)_2$ entstehen (BRIGEL, *A.* 135, 172). JENA (*A.* 155, 104) fand diese Angabe nicht bestätigt. KLINGER erhielt bei dieser Reaktion viel Benzil. Leitet man durch ein Gemenge von Chlorbenzoyl und Natriumamalgam Salzsäuregas, so wird Benzylalkohol gebildet (LIPPMANN, *A.* 137, 252). — Mit Bernsteinsäureester setzt sich Benzoylchlorid um in Benzoësäureester, Bernsteinsäureanhydrid und C_2H_5Cl (KRAUT, *A.* 137, 254). — Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzol und Chlorbenzoyl entstehen Benzoësäure und ein in Nadeln krystallisirender, bei 145—146° schmelzender Körper (ZINCKE, *B.* 6, 137). — Mit Dimethylanilin liefert Benzoylchlorid das Diketon $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$, in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht aber Malachitgrün. — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Kaliumcyanamid — s. Dibenzamid (S. 1101); Verhalten gegen Cyanamid — s. Benzoylcyanamid (S. 1102).

Verbindungen des Chlorbenzoyls. Chlorbenzoyl giebt mit Chloraluminium eine krystallinische Verbindung. — Verhalten von Chlorbenzoyl gegen Chlorzinn u. s. w.: CASSELMANN, *A.* 98, 235. — $C_7H_5OCl.TiCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 65° (BERTRAND, *Bl.* 34, 631).

Chlorbenzoylbittermandelöl — s. Bittermandelöl.

Benzoylbromid $C_7H_5O.Br$. *Bildung.* Aus (3 Mol.) Benzoësäure und (2 Mol.) PBr_3 (CLAISEN, *Kekulé, Lehrb. d. org. Chem.* 3, 414). Entsteht nicht bei der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoësäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 80; GEUTHER, MICHAELIS, *J.* 1870, 685). $3C_7H_6O_2 + 3PCl_3Br_2 = 3C_7H_5OCl + 3HBr + 2POCl_3 + POBr_3$. — Flüssig. Siedep.: 217—220°; spec. Gew. = 1,570 (CLAISEN). Liefert mit Bittermandelöl eine krystallisirte Verbindung. — $POCl_3$ wirkt nach der Gleichung ein: $3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ (G., M.).

Der von LIEBIG nnd WÖHLER (*A.* 3, 266) bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl erhaltene Körper ist wahrscheinlich eine Verbindung von Benzoylbromid mit Bittermandelöl.

Benzoyljodid C_7H_5OJ. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). — Blättrig-krystallinisch. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Benzoylnitrit $C_7H_5O.NO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëaldehyd, beim Uebergießen von 1 Vol. Bittermandelöl mit 20 Vol. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Bleibt beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge. Durch Schütteln mit Natriumdisulfit, womit sich nur m-Nitrobenzoëaldehyd verbindet, trennt man es von Letzterem. — Gelbes Oel. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vacuum. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

Benzoylcyanid $C_7H_5O.CN$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 267). — Erstarrt durch langsames Abkühlen zu großen, tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 32—33° (HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 480); Siedep.: 206—208° (KOLBE, *A.* 90, 63). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Zerfällt durch Alkalien in Blausäure (resp. Ameisensäure und Ammoniak) und Benzoësäure. Wird durch rauchende Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Benzoylameisensäure $C_7H_5O.CO_2H$ gespalten. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Bittermandelöl über (KOLBE, *A.* 98, 347). Liefert mit NH_3 Benzamid und mit Anilin Benzanilid. Zinkäthyl wirkt auf eine ätherische Benzoylcyanidlösung lebhaft ein und erzeugt Aethylphenylketon, $ZnCy_2$, Benzoësäure und wenig Benzcyanidin (FRANKLAND, LOUIS *Soc.* 37, 742). Beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl entstehen m-Nitrobenzoësäure und wenig Nitrobenzoylameisensäurenitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ (THOMSON, *B.* 14, 1186).

Phenyldichloracetonitril $C_8H_5Cl_2N = C_6H_5.CCl_2.CN$. *Bildung.* Aus Cyanbenzoyl und PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 626). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. Zerfällt durch Kalilauge in HCl, HCN und Benzoësäure.

Benzcyanidin $C_{24}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Zinkäthyl in eine ätherische Lösung von Benzoylcyanid (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° NH_4Cl und Benzoësäure.

Benzoylrhodanid $C_7H_5O.NCS$. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Chlorbenzoyl mit Rhodanblei in der Kälte (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 300). Man zieht das Produkt mit Aether aus und destillirt den Rückstand im Vacuum. — Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,197 bei 16°. In jedem Verhältniss mischbar mit CS_2, $CHCl_3$, Aether.

Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzamid und COS. Verbindet sich direkt mit Alkoholen, NH_3 und Basen.

Polymeres Benzoylrhodanid. Rhodanbenzoyl scheidet bei längerem Stehen ein gelbes Pulver ab, das bei 160° schmilzt. Es verbindet sich mit primären Alkoholbasen und zerfällt durch Wasser bei 200° in NH_3, CO_2, H_2S und Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_7H_5O)_2O$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 73). Aus Natriumbenzoat und PCl_5 (WUNDER, *J.* 1854, 409); aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (HEINTZ, *J.* 1856, 464). Aus Chlorbenzoyl und Baryt bei 150° (GAL, *A.* 128, 127). Beim Erwärmen von Chlorbenzoyl mit entwässertem Kaliumoxalat (GERHARDT) oder mit sublimirter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1882). $2C_7H_5OCl + K_2C_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2KCl + CO + CO_2$. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° werden etwa 50% Benzoësäureanhydrid gebildet (ANSCHÜTZ). Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzotrichlorid $C_6H_5.Cl_3$ mit 3 Thln. Vitriolöl (4,6% Wasser enthaltend) auf 30° (JENSSEN, *B.* 12, 1495). — *Darstellung.* Man übergiefst Natriumbenzoat mit (1/5 Thl.) $POCl_3$, erhitzt die Masse nach beendeter Reaktion auf 150° und entfernt die Natronsalze durch Waschen mit schwacher Sodalösung. Das zurückbleibende Benzoëanhydrid wird destillirt (GERHARDT). — Man erwärmt 4 Thle. Benzoylchlorid mit 1 Thle. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ).

Rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 42° (G.); Siedep.: 360° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Spec. Gew. = 1,231—1,247 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen. Verbindet sich direkt mit 2 At. Brom, ohne HBr zu entwickeln; man bemerkt dabei den Geruch von Brombenzoyl, aber Brombenzoësäure wird nicht gleichzeitig gebildet (GAL, *A.* 125, 128). — Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome in Chlorbenzoyl und Benzoësäure. Mit Schwefelwasserstoff entsteht so Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ (MOSLING, *A.* 118, 303). Liefert mit Oxamid bei 200° Benzamid; mit Harnstoff entstehen bei 140—150° Benzamid, Benzoylharnstoff und Cyanursäure (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 302).

Gemischte Anhydride. Die gemischten Benzoëanhydride entstehen wie jene der Fettreihe. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen bei der Destillation in 2 einfache Anhydride.

Essigbenzoësäureanhydrid $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 81). Aus Chlorbenzoyl und Natriumacetat (LOIR, *Bl.* 32, 168). — Schweres Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. — Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas in Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Essigsäure und Benzoësäure. — Beim Einleiten von Chlor werden hauptsächlich Chloracetyl und Chlorbenzoësäure gebildet. Erhitzt man dabei auf 140—150°, so treten daneben noch Chlorbenzoyl und Chloressigsäure auf (GREENE, *Bl.* 33, 426).

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Silberacetat erhielt LIMPRICHT (*A.* 135, 90) eine Verbindung (in nicht völlig reinem Zustande) von der Formel des Essigbenzoësäureanhydrides, die aber beim Stehen krystallisirte und dann bei 70° schmelzende Nadeln bildete. L. hält diese Verbindung für verschieden von Essigbenzoësäureanhydrid (?). $C_6H_5.CCl_3 + 3AgC_2H_3O_2 = C_6H_5.CO.O.C_2H_3O + (C_2H_3O)_2O + 3AgCl$. Der Körper zerfällt beim Destilliren in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Isovalerianbenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_5H_9O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Kaliumisovalerianat (CHIOZZA, *A.* 84, 108). — Schweres Oel. Zerfällt beim Destilliren in Isovaleriansäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Oenanthbenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_7H_{13}O_2$ (MALERBA, *A.* 91, 102). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,043.

Pelargonbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_2.C_7H_5O$ (CHIOZZA, *A.* 85, 231). — Oel, schwerer als Wasser. Erstarrt einige Grade unter 0°.

Myrinstinbenzoësäureanhydrid $C_{21}H_{32}O_3 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 36° (MALERBA).

Stearinbenzoësäureanhydrid $C_{25}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_{18}H_{35}O_2$ (MALERBA). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°.

Angelikabenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_5H_7O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_5H_7O_2$ (CHIOZZA, *A.* 86, 260). — Oelig.

Benzoylhyperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = (C_7H_5O)_2O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Baryumsuperoxyd mit Chlorbenzoyl (BRODIE, *J.* 1863, 316). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, wäscht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt ihn aus CS_2 oder Aether um. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 103,5°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Aether und Benzol. Löslich in 39,5 Thln. CS_2 von 15°. Zer-

fällt beim Kochen mit Kali in Sauerstoff und Kaliumbenzoat. Amylen, mit einer ätherischen Hyperoxydlösung auf 100° erhitzt, liefert ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_5O_2.C_5H_9$ (SPERLICH, LIPPMANN, *J.* 1870, 686).

Benzamid $C_7H_5O.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 268). Beim Kochen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser (FEHLING, *A.* 28, 48; SCHWARZ, *A.* 75, 195). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium (KEKULÉ, *B.* 6, 113). $C_6H_5.CO_2H + NH_4.SCN = C_6H_5.CO.NH_2 + COS + NH_3$. — *Darstellung.* Man reibt Chlorbenzoyl mit festem Ammoniumcarbonat zusammen, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus siedendem Wasser oder Alkohol um (GERHADT, *Grh.* 3, 268). — Man erhitzt gleiche Moleküle Benzoësäure und Rhodanammonium auf 150—170° und wäscht den Rückstand mit Ammoniak (KEKULÉ). — Monokline Tafeln (KLEIN, *A.* 166, 185). Schmelzp.: 128° (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). Spec. Gew. = 1,341 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Benzonitril). Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, besonders ammoniakhaltigem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5, H_2SO_4 u. s. w.) geht Benzamid leicht in Benzonitril $C_6H_5.CN$ über; ebenso beim Erhitzen mit Chlorbenzoyl oder Benzoësäureanhydrid. Aethylnitrit erzeugt bei 120° Benzoësäureester (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 186). $C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.NO_2 = C_7H_5O_2.C_2H_5 + N_2 + H_2O$. Wird in ätherischer Lösung von Salzsäure und Natriumamalgam zu Benzylalkohol reducirt (GUARESCHI, *B.* 6, 1462). Zerfällt beim Kochen mit Phenol in Ammoniak und Phenylbenzoat (GUARESCHI, *A.* 171, 141). — Bildet mit Brom eine unbeständige Verbindung. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° entsteht m-Brombenzoësäure (FRIEDBURG, *A.* 158, 26; vrgl. REINECKE, *Z.* 1866, 367). PCl_5 bewirkt in der Hitze eine Spaltung in Benzonitril und Wasser. Lässt man die Einwirkung bei niederer Temperatur vor sich gehen, so entsteht ein intermediäres, krystallisirtes, phosphorhaltiges Produkt. Dasselbe ist äufserst unbeständig und stöfst an der Luft Salzsäure aus (WALLACH, *A.* 184, 19). — Mit CO_2Cl_2 entstehen bei 160—170° NH_4Cl, CO_2, Benzonitril, Kyaphenin und Dibenzoylharnstoff (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 35). $CSCl_2$ erzeugt Benzonitril, HCl, COS (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 167, 107). — Verhalten gegen HCl — s. Dibenzamid.

Salze des Benzamids. $C_7H_7NO.HCl = C_6H_5.C(NH_2)(OH)Cl$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von Benzamid in erwärmter concentrirter Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* 82, 234). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge gleicher Moleküle Benzonitril und Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1897) oder von Benzonitril, Essigsäure und Wasser (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Prismen. Verliert an der Luft rasch alle Säure. — $(C_7H_6NO)_2Hg$. Blätter (aus Alkohol) (DESSAIGNES). Schmelzp.: 222—224° (OPPENHEIM, *B.* 6, 1392). CS_2 wirkt schon bei niederer Temperatur ein und erzeugt Benzamid, Benzonitril, HgS und COS.

Bromid $C_7H_5O.NH_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom, in der Kälte (LAURENT, *Gm.* 6, 115). — Rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich allmählich an der Luft und mit Wasser. NH_3 scheidet sofort Benzamid ab.

Phenyldibromacetamid $C_6H_5.CBr_2.NH_2$ s. Benzonitril.

Dimethylbenzamid $C_9H_{11}NO = (CH_3)_2.N(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Dimethylamin, bei Gegenwart von Aether (HALLMANN, *B.* 9, 846). — Krystalle. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 255—257°. In Wasser leicht löslich. Flüssiges Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und bildet Dimethylbenzamidchlorid. $(CH_3)_2.N(CO.C_6H_5) + COCl_2 = (CH_3)_2N.(CCl_2.C_6H_5) + CO_2$. Dieses **Dimethylbenzamidchlorid** $(CH_3)_2.N.C_7H_5Cl_2$ bildet äufserst zerfliefsliche Krystalle, die bei 36° schmelzen. Es wird von kaltem Wasser glatt zersetzt in Salzsäure und Dimethylbenzamid.

Diäthylbenzamid $C_{11}H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Diäthylamin (HALLMANN). — Flüssig. Siedep.: 280—282° (cor.). Mit Wasser nicht mischbar. Löst sich in Salzsäure, wird aber daraus durch Wasser gefällt.

Aethylendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4.(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Aethylendiamin (HOFMANN, *B.* 5, 246). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem.

Benzoylanilid $C_{13}H_{11}NO = (C_6H_5)NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Anilin (GERHARDT, *A.* 60, 311). Bei der Destillation von Dibenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)_2(OH)$ (LOSSEN, *A.* 175, 310). — Blättchen. Schmelzp.: 158° (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 745), 160—161° (WALLACH, HOFFMANN, *A.* 184, 80). Spec. Gew. = 1,306—1,321 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt beim Nitriren die Benzoylderivate von p- und o-Nitranilin. PCl_5 wirkt bei gelindem Erwärmen auf Benzanilid ein und erzeugt erst das Amidchlorid $C_{13}H_{11}Cl_2N$ und dann das Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN$. Benzanilid geht beim Kochen mit Schwefel in die Anhydro-

base $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$ über. Mit Benzoylchlorid liefert Benzanilid, Dibenzanilid; Jodcyan erzeugt Benzjodanilid.

Benzanilid-Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN = C_6H_5.CCl.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 79; vrgl. GERHARDT, *A.* 108, 217). I. $C_6H_5.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. — II. $C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5) + HCl$. — Benzanilidimidchlorid, von $POCl_3$ durch Erhitzen im Vacuum befreit, krystallisirt aus Ligroïn in großsen Blättern. Schmelzp.: 39—40°. Siedet unzersetzt bei 310°. Zerfällt mit Wasser oder Alkohol in HCl und Benzanilid. Beim Zusammenbringen mit Phenol entsteht zunächst ein Imidoäther $C_6H_5.C(OC_6H_5):N.C_6H_5$, der aber durch Wasser sehr leicht zerfällt in Anilin, Phenylbenzoat, Phenol und s-Diphenylbenzamidin $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$(WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 510).

Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid wirken aufeinander ein unter Bildung des salzsauren Salzes einer **Base** $C_{42}H_{36}N_4$. Die Base krystallisirt, schmilzt bei 217°. Ihre Salze lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser (FRERICHS, *B.* 10, 1720).

Benzoëchloranilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus (p-?)Chloranilin und Chlorbenzoyl (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541). — Sechsseitige Tafeln (aus Weingeist).

Benzoë-p-Bromanilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_5O.NHC_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Benzanilid (MEINECKE, *B.* 8, 564). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 202°.

Benzoëdibromanilid $C_{13}H_9Br_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Benzanilid. — Schmelzp.: 134° (HÜBNER, *B.* 10, 1710).

Benzoëjodanilid $C_{13}H_{10}JNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4J$. 1. *Bildung.* Aus Jodanilin (Schmelzp.: 83°) und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1717). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°.

2. Aus Benzanilid und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Blättchen. Schmelzp.: 210°.

Benzoëdijodanilid $C_{13}H_9J_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3J_2$. *Bildung.* Aus Dijodanilin (Schmelzp.: 96°) und Benzoylchlorid (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°.

Benzoënitranilide $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_5O.NH(C_6H_4.NO_2)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p- und m-Derivat und einem bei 144° schmelzenden Derivate des m-Nitranilins (MEARS, *B.* 9, 774; SCHWARTZ, *B.* 10, 1709), beim Nitriren von Benzanilid (STÖVER, *B.* 7, 463 und 1314). Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich zunächst das p-Derivat aus. Den Rest trennt man durch kaltes Chloroform, wobei nur p-Derivat ungelöst zurückbleibt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Man erhält dann zunächst das m-Derivat (MEARS, *B.* 9, 774).

Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. In Alkohol sehr leicht löslich. Zerfällt durch Kalilauge in Benzoësäure und o-Nitranilin. Liefert mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2$.

2. m-Derivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzanilid (MEARS, *B.* 9, 774). Aus m-Nitranilin und Chlorbenzoyl (BELL, *B.* 7, 498). — Blätter (aus Isoamylalkohol). Schmelzp.: 155,5° (HÜBNER, *B.* 10, 1716). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei weiterem Nitriren drei Trinitroderivate $C_{13}H_8(NO_2)_3NO$, mit den Schmelzp.: 178°, 202°, 212° (SCHWARZ, *B.* 10, 1708).

3. p-Derivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzanilid (s. das o-Derivat). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 199° (STÖVER). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Benzoëbromnitranilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br(NO_2)$. 1. Benzoë-o-Brom-p-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoë-p-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1709). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Giebt mit Kali o-Brom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 104,5°).

2. Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoë-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). Entsteht, neben dem Dinitroderivat, aus Benzoë-p-Bromanilid und rauchender Salpetersäure (MEINECKE, *B.* 8, 564). Man trennt beide Verbindungen durch Chloroform, worin das Dinitroderivat weniger löslich ist. — Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 137—138°. Giebt mit Kali p-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 112°) und beim Behandeln mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_9BrN_2$.

Benzoë-p-Bromdinitranilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br(NO_2)_2$. 1. Beim Nitriren von Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid; beim Eintragen von Benzoëdibromanilid in rauchende Salpetersäure (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 221°.

2. Beim Nitriren von Benzoë-p-Bromanilid (s. Benzoë-p-Brom-o-Nitranilid). (MEINECKE). — Schmelzp.: 195—196°.

Benzoëdibromnitranilid $C_{13}H_8Br_2N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoë-o-Nitranilid (JOHNSON, *B.* 10, 1710). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 194—195°.

Benzoëmethylanilid $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylanilin und Chlorbenzoyl (HEPP, *B.* 10, 329). — Erstarrt bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 59°.

Benzoëäthylendianilid $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(NC_6H_5.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendianilid und Benzoylchlorid (GRÉTILLAT, *J.* 1873, 698). — Verbindet sich nicht mit Säuren.

Benzoëdiphenylamid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Chlorbenzoyl (HOFMANN, *A.* 132, 166). Beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamin mit schwacher Salzsäure auf 180° (BERNTHSEN, *A.* 192, 13). $C_6H_5.C(NH)(C_6H_5)_2 + H_2O = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2 + NH_3$. — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5 bis 177°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser.

Benzoënitrodiphenylamid $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5)C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Benzoëdiphenylamid und conc. Salpetersäure, in der Kälte (HOFMANN, *A.* 132, 166). — Hellgelbe Krystalle. Zerfällt durch alkoholisches Natron in Benzoësäure und Nitrodiphenylamin.

Benzoëdinitrodiphenylamid $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Benzoëdiphenylamid und höchst conc. Salpetersäure (HOFMANN). — Gelbe Krystalle. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Benzoësäure und Dinitrodiphenylamin.

Benzoyltoluide $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_3$. 1. o-Toluid. *Bildung.* Aus o-Toluidin und Chlorbenzoyl (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 142—143°. Etwas löslich in heißem Wasser, gar nicht in kaltem. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylamidobenzoësäure oxydirt.

2. p-Toluid. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chlorbenzoyl (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 155° (KELBE, *B.* 8, 875). Siedep.: 232° (J.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation Benzoylamidobenzoësäure.

Benzoëtrichlortoluid $C_{14}H_{10}Cl_3NO = C_7H_5O.NH(C_6HCl_3.CH_3)$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Trichlor-m-Toluidin (Schmelzp.: 91°) (SCHULTZ, *A.* 187, 279). — Nadeln. Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Benzoënitrotoluide $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]$. 1. o-Nitro-o-Toluid. *Bildung.* Aus (v-)o-Nitrotoluidin (Schmelzp.: 94,5°) und Chlorbenzoyl (CUNERTH, *A.* 172, 224). — Gelbliche, kurze Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol.

2. o-Nitro-p-Toluid. *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Toluidin und Chlorbenzoyl (BELL, *B.* 7, 1504). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 172° (B.); 168° (CUNERTH, *A.* 172, 228). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

3. m-Nitro-p-Toluid. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Nitriren von Benzoë-p-Toluid (KELBE, *B.* 8, 875). Beim Krystallisiren des Produktes aus alkoholischem Alkali bleibt die Dinitroverbindung gelöst. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Liefert mit HCl bei 200° m-Nitro-p-Toluidin.

Benzoëdinitrotoluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. m-Dinitro-p-Toluid ($CH_3 : NH : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). *Bildung.* S. Benzoë-m-Nitro-p-Toluid (KELBE). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich. Giebt mit alkoholischem Kali Dinitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 168°).

2. Durch Eintragen von Benzoë-o-Nitro-p-Toluid in kalte, rauchende Salpetersäure (CUNERTH, *A.* 172, 229). — Flache, rhombische Säulen. Schmelzp.: 203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoylphenyltoluid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Phenyltoluidin und Chlorbenzoyl (HOFMANN, *A.* 132, 293). — Krystalle. Geht beim Uebergießen mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure in das **Dinitroderivat** $C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)(C_7H_6.NO_2)$ über, das aus Alkohol in kleinen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Durch alkoholisches Natron wird dasselbe in Benzoësäure und Dinitrophenyltoluidin gespalten.

Benzoylditoluid $C_{21}H_{19}NO = (C_7H_5O)N.(CH_3.C_6H_4)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylamin und $C_7H_5O.Cl$ (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 125°.

Benzoylbenzylanilid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzylanilin und Chlorbenzoyl (FLEISCHER, *A.* 138, 229). — Sechsseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Benzoyl-m-Xylid $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. 1. α-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus (a-)m-Xylidin und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1710). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht daraus das **Nitro-**

derivat $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, bei 184,5° schmilzt und von Zinn und Eisessig in Benzenylxylenamidin $C_7H_5.N_2H(C_8H_8)$ übergeführt wird.

β-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus käuflichem Xylidin und Chlorbenzoyl (HÜBNER, *B.* 10, 1711). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Giebt beim Nitriren **Benzoylnitroxylid** $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das in Nadeln krystallisirt, bei 178° schmilzt und durch Reduktion in ein Amidin $C_{15}H_{14}N_2$ übergeht.

Benzoylmesidid $C_{16}H_{17}NO = C_7H_5O.NH[C_6H_2(CH_3)_3]$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 204° (SCHACK, *B.* 10, 1711). — Liefert beim Nitriren, neben einem bei 300° schmelzendem **Trinitroderivat**, das **Mononitroderivat** $C_7H_5O.NH[C_6H(NO_2).(CH_3)_3]$. Dieses bildet farblose Krystalle; Schmelzp.: 168,5°. Zerfällt beim Spalten in Benzoësäure und Nitromesidin.

Benzoylnitrocumidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Aus Nitrocumidin (aus Dinitrocumol) und Benzoylchlorid (CAHOURS, *J.* 1847/48, 663). — Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O = C_7H_5O.N_2H_2(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Chlorbenzoyl in (2 Mol.) Phenylhydrazin, gelöst in der fünffachen Menge Aether. Das Gemisch muss gekühlt werden, da sonst Bildung von Dibenzoylphenylhydrazin eintritt (FISCHER, *A.* 190, 125). — Feine Prismen. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich leicht in verdünnter, warmer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Phenylhydrazin und Benzoësäure. Versetzt man eine Lösung in Chloroform mit gelbem Quecksilberoxyd, so fällt sofort Quecksilber nieder, und aus der Lösung scheidet sich aus:

Benzoyldiazobenzol $C_{13}H_{10}N_2O = C_7H_5O.N_2.C_6H_5$. Dunkelrothes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Wird durch FEHLING'sche Lösung und andere Oxydationsmittel nicht verändert. Wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub glatt in Benzoylphenylhydrazin übergeführt.

Dibenzoylphenylhydrazin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_7H_5O)_2.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzoylphenylhydrazin und Chlorbenzoyl (FISCHER, *A.* 190, 128). — *Darstellung.* Man erhitzt 50 Thle. (bei 100° getrocknetes) phenylhydrazinsulfonsaures Kalium mit 60 Thln. Chlorbenzoyl und 80—90 Thle. Chloroform, so lange noch HCl entweicht. Dann wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. $C_6H_5.N_2H_2(SO_3K) + H_2O + 2C_7H_5O.Cl = C_6H_5.N_2H(C_7H_5O)_2 + KHSO_4 + 2HCl$. — Feine Prismen. Schmelzp.: 177—178°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Reducirt, in alkoholischer Lösung, eine ammoniakalische Silberlösung. Wird von rauchender Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und Phenylhydrazin gespalten. Zerfällt bei der Destillation in Benzoësäure, Bittermandelöl, Benzanilid u. s. w.

Benzoyldiphenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_2O = (C_6H_5)_2N_2H(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Chlorbenzoyl und (2 Mol.) Diphenylhydrazin, gelöst in (10 Thln.) Aether (FISCHER, *A.* 190, 178). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Aceton, schwerer in Alkohol und Aether. Wird durch conc. Säuren langsam in Benzoësäure und Diphenylhydrazin gespalten.

Dibenzoyltolylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = (C_7H_5O)_2N_2H(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 188° (FISCHER, *B.* 8, 592).

Benzoylditolylhydrazin $C_{21}H_{20}N_2O = (C_7H_7)_2N_2H(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Benzollösung von p-Ditolylhydrazin mit Chlorbenzoyl (LEHNE, *B.* 13, 1547). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 186,5°.

Benzoylderivate von Amidophenolen. **Benzoyl-Amidophenol** $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. 1. Benzoyl-o-Amidophenol. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Amidophenol und Chlorbenzoyl bei 150° (MORSE, *B.* 7, 1319). — Röthliche Krystalle. Schmelzp.: 103°. Wird von rauchender Salpetersäure in ein bei 175° schmelzendes Dinitroderivat übergeführt.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Benzoylchlorid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krümliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,8°. Die geschmolzene Masse erstarrt nur schwierig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylamidophenol $C_{13}H_9NO = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus freiem o-Amidophenol und Chlorbenzoyl (LADENBURG, *B.* 9, 1526). Derselbe Körper wird bei der Destillation von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol gebildet. $C_6H_4(CO)_2O + NH_2.C_6H_4.OH = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$ (LADENBURG). — Farblose Blätter (aus schwachem Alkohol).

Schmelzp.: 103°. Siedep.: 314—317°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in verd. Schwefelsäure. Schwache Base; beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleibt freies Benzenylamidophenol. Zerfällt mit Salzsäure bei 130° in Benzoësäure und o-Amidophenol. — $(C_{13}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt.

2. **Benzoyl-p-Amidophenol. Methyläther** (Benzoylanisidin) $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2 und Benzoësäure, bei der Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 299). $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(OH) = CO_2 + CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Zerfällt mit conc. HCl bei 180° in p-Amidophenol und $CH_3.Cl$.

Benzoëester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol und Chlorbenzoyl (LADENBURG, *B.* 9, 1529). — Schwer löslich. Schmelzp.: 231°.

Benzoylnitroanisidin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Nitroanisidin und Chlorbenzoyl (CAHOURS, *A.* 74, 305). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol.

Benzoyl-p-Nitro-o-Amidophenol $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus o-Amido-p-Nitrophenol und Chlorbenzoyl (STUCKENBERG, *A.* 205, 73). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Anilin). Schmilzt über 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Anilin.

Benzoyldinitro-o-Amidophenol $C_{13}H_9N_3O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoyl-o-Amido-p-Nitrophenol, in mit gleichviel Eisessig versetzte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218—219°. Schwer löslich in Eisessig und noch viel schwerer in Alkohol. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 130° in Benzoësäure und Amidodinitrophenol (Schmelzp.: 168—170°).

Dibenzoyl-α-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tribenzoylderivat, beim Kochen von salzsaurem α-Diamidophenol mit Chlorbenzoyl. Siedender Alkohol entzieht dem Produkte nur das Dibenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 68). — Blättchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Anilin, Chloroform, Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether.

Dibenzoylnitro-α-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dibenzoyl-α-Diamidophenol in kalte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in warmem Eisessig. Schmelzp.: 167—170°. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 105° in Benzoësäure und braune, amorphe Produkte.

Tribenzoyl-α-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* Siehe Dibenzoyl-α-Diamidophenol. — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 231—233°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in Anilin.

Dibenzoyl-β-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tri- und Tetrabenzoylderivat, beim Erhitzen von salzsaurem β-Diamidophenol mit Chlorbenzoyl. Man wäscht das Produkt mit warmer Sodalösung und entzieht demselben dadurch das Tri- und Tetrabenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 82). — Grünliche Säulen. Schmelzp.: 209—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

Dibenzoylnitro-β-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dibenzoyl-β-Diamidophenol in rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Lange, bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Tribenzoyl-β-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* S. Dibenzoyl-β-Diamidophenol. — Setzt sich aus der zum Waschen benutzten Sodalösung ab. Durch Chloroform wird es vom Tetrabenzoylderivat befreit (STUCKENBERG). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Chloroform.

Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol $C_{34}H_{24}N_2O_5 = OH.C_6H_3[N(C_7H_5O)_2]_2$ oder $C_7H_5O_2.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* S. Tribenzoyl-β-Diamidophenol. — Dünne Täfelchen. Schmelzp.: 182°. In Benzol und Aether leichter löslich als das Tribenzoylderivat. Zerfließt in Chloroform. Löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Aether.

Säurederivate des Benzamids.

1. **Benzoylirte Sulfonsäureamide.** Die Amide der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ geben mit Benzoylchlorid Monobenzoylderivate, die sich wie einbasische Säuren verhalten.

Sie reagiren sauer, verbinden sich mit Basen und bilden mit PCl_5 Chloride, durch Austausch von HO gegen Cl. Diese Chloride zerfallen mit Wasser wieder in HCl und Benzoësulfamide und liefern mit HN_3 oder primären Basen Amidine.

Benzoylbenzolsulfamid $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140—145° (CHIOZZA, GERHARDT, *J.* 1856, 503). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147° (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 754). Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser. Reagirt sauer; löst sich in NH_3 und in kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt oberhalb 150° wesentlich in Benzonitril (resp. Kyaphenin) und Benzolsulfonsäure. $C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O) = C_6H_5.CN + C_6H_5.SO_3H$ (W., G.).

Aus der zum Syrup verdunsteten Lösung des Benzoylbenzolsulfamids in **Ammoniak** scheidet sich zuletzt ein **Salz** aus: $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O).H_2(ONH_4) + C_6H_5SO_2.N(C_7H_5O)H_2O$. Dasselbe schmilzt bei 82° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren fällen aus seiner Lösung ein Oel, das allmählich in Benzoylbenzolsulfamid übergeht (G., CH.). — $C_6H_5SO_2.N.(C_7H_5O)Na$ (GERHARDT, *A.* 108, 216). — $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$. *Darstellung.* Die Lösung des Amids in siedendem, ammoniakhaltigem Wasser wird mit $AgNO_3$ versetzt (GERHARDT, CHIOZZA). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Aus der Lösung des Salzes in conc. Ammoniak krystallisirt: $C_6H_5.SO_2.N_2(C_7H_5O)AgH_3$. Diese Verbindung löst sich leicht in siedendem Wasser, verliert aber beim Kochen damit das Ammoniak. Salpetersäure scheidet daraus Benzoylbenzolsulfamid aus.

Chlorid $C_{13}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140; GERHARDT, *A.* 108, 214). $C_6H_5SO_2.NH(C_7H_5O) + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NCCl.C_6H_5 + HCl + POCl_3$. Durch Ligroïn entfernt man das Phosphoroxychlorid und krystallisirt den Rückstand aus Aether um (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 754). — Trikline Tafeln. Schmelzp.: 79—80° (W., G.). Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Benzoylbenzolsulfamid. Bei der Destillation werden Benzonitril, Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$, HCl und SO_2 gebildet. Mit Basen (Anilin, Toluidin...) werden Amidine erhalten.

Succinylbenzoylbenzolsulfamid $C_{30}H_{24}N_2S_2O_8 = (C_6H_5.SO_2.N.C_7H_5O)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Durch schwaches Erwärmen des Silbersalzes $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ mit Succinylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146°.

Dibenzoylbenzolsulfamid $C_{20}H_{15}NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ und Chlorbenzoyl (GERHARDT, CHIOZZA). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in Aether.

Benzoyltoluolsulfamide $C_{14}H_{13}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_7H_5O)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Toluolsulfamid und Chlorbenzoyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 579). — Kleine Tafeln oder flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O)K + {}^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Chlorbenzoyl (WOLKOW, *Z.* 1870, 578). p-Toluolsulfochlorid und Benzamid wirken nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = CH_3.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.CN + HCl$ (WOLKOW, *Z.* 1871, 421). — Vierseitige, flache Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr schwer in Aether und in kochendem Wasser. Reagirt sauer, zerlegt kohlensaure Salze. Einbasische Säure. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).K$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Verdunsten an der Luft Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).Ag.NH_3$.

Chlorid $C_{14}H_{12}ClNSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140). — Sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°.

Benzoylnitrotoluolsulfamid $C_{14}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N(C_7H_5O)H$. *Bildung.* Aus Nitrotoluolsulfonsäureamid und Chlorbenzoyl bei 145—150° (WOLKOW, *Z.* 1871, 422). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.; 130°. Leicht löslich in siedendem Weingeist, weniger in kaltem, sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze. — $(C_7H_6.NO_2.SO_2)N(C_7H_5O)K$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_{14}H_{11}ClN_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°.

Benzoylcymolsulfamid $C_{17}H_{19}NSO_3 = (CH_3.C_3H_7.C_6H_3)SO_2.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.:

153° (WOLKOW, *B.* 5, 142). Giebt mit PCl_5 das Chlorid $(C_{10}H_{18})SO_2.NCCl.C_6H_5$ ein, dickflüssiges Oel.

2. Benzoylirte (Carbon-) Säureamide. **Dibenzamid** $C_{14}H_{11}NO_2 = NH(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf, mit Aether befeuchtetes, Kaliumamid. Daneben entsteht Benzamid, das sich durch seine grössere Löslichkeit im Wasser vom Dibenzamid trennen lässt (BAUMERT, LANDOLT, *A.* 111, 5). Aus Benzonitril, Schwefelsäure und $P_2O_5.2C_6H_5CN + 2H_2O = (C_7H_5O)_2NH + NH_3$ (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 975). Lophin zerfällt beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3 glatt in Benzamid und Dibenzamid. $C_{21}H_{16}N_2 + O_2 + H_2O = C_7H_5O.NH_2 + NH(C_7H_5O)_2$ (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). — *Darstellung.* In ein Gemisch von 7 Thln. Vitriolöl und 4 Thln. P_2O_5 werden allmählich 7 Thle. Benzonitril eingetragen, die Masse durchgeschüttelt und nach einigen Stunden mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Nadeln krystallisirt man aus schwachem Alkohol um (B., S.).

Rhombische Krystalle (aus Benzol, Chloroform). Schmelzp.: 144° (B., S.); 148° (F., T.). 10000 Thle. von Wasser 15° lösen 12 Thle. (B., L.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge zunächst in Benzamid und Benzoësäure. Einbasische Säure (B., S.). — $Na.N(C_7H_5O)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen. Löslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit $Ag.NO_3$ einen Niederschlag: $AgN(C_7H_5O)_2$.

Hydrat des Dibenzamids (?) $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzamid im Salzsäuregase auf 130° (SCHÄFER, *A.* 169, 111). Aus der Lösung des Produktes in heißem Wasser krystallisirt erst Benzoësäure, dann Benzamid, zuletzt Dibenzamidhydrat. — Blätter. Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Verliert beim Erhitzen kein Wasser, sondern entwickelt Benzoësäure. Zerfällt mit kohlensauren Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak. Dieses vermeintliche Dibenzamidhydrat ist augenscheinlich Ammoniakdibenzoat $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O = NH_4.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$.

Dibenzoylanilid $C_{20}H_{15}NO_2 = (C_7H_5O)_2N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und Chlorbenzoyl bei 160—180° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 501). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit (2 Mol.) Benzoësäure auf 130—150°. $C_6H_5.N.CS + 2C_7H_6O_2 = C_6H_5N(C_7H_5O)_2 + CO_2 + H_2S$ (LOSANITSCH, *B.* 6, 176). Bei 24stündigem Erhitzen von α-Tribenzhydroxylamin, im Rohr, auf 180°. $N(C_7H_5O)_3O = (C_7H_5O)_2N.C_6H_5 + CO_2$ (STEINER, *A.* 178, 235). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155° (L.), 161° (ST.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Alkohol.

Benzoylharnstoff $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chlorbenzoyl bei 150—155° (ZININ, *A.* 92, 404). Aus Harnstoff und Benzoësäureanhydrid bei 140—150° (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 305). — Lange, dünne, vierseitige Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 200°. Löslich in 100 Thln. kaltem und in 24 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Benzamid und Cyanursäure.

Aethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2$. 1. Symmetrischer $NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Aethylbenzoylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_5O)$ und gelbem Quecksilberoxyd (MIQUEL, *A.ch.* [5] 11, 318). Aus Aethylharnstoff und Chlorbenzoyl (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 33). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 192° (M.). — Nach LEUCKART krystallisirt der Körper (aus Wasser) in Nadeln; Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in CO_2, NH_3, Aethylamin und Benzoësäure. Liefert beim Erhitzen Cyanursäure und Benzonitril (?).

2. Unsymmetrischer $NH_2.CO.N(C_7H_5O)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Esters $N(C_7H_5O)(C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (s. Benzoylthiocarbaminsäure) mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 251). — Rhomboëder (aus Alkohol von 40—45°). Aeußerst leicht löslich in absolutem Alkohol, schwerer in Aether, kaum in Wasser. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, zerfällt aber beim Kochen damit in CO_2, NH_3, Alkohol und Benzoësäure.

Dibenzoylharnstoff $C_{15}H_{12}N_2O_3 = CO(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben HCl, CO_2, Benzoësäure, Benzonitril und Salmiak, beim Erhitzen von Benzamid mit überschüssigem $COCl_2$ auf 160—170° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 58). Aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid bei 100°. $CH_5N_3 + (C_7H_5O)_2O = CO(NH.C_7H_5O)_2 + NH_3$ (CREATH, *B.* 7, 1739). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (C.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit conc. Säuren in NH_3 und Benzoësäure und bei anhaltendem Kochen mit schwacher Kalilauge in CO_2 und Benzamid.

Benzoylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO = NH_2.CS.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Thioharnstoff und Chlorbenzoyl bei 120° (PIKE, *B.* 6, 755). Beim Uebergießen von Rhodanbenzoyl

mit schwachem Ammoniak (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 313). — Kleine prismatische Krystalle (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (P.), 171° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt mit Wasser, bei 140—150°, in Benzoësäure, NH_3, CO_2, H_2S. Wird durch PbO oder HgO entschwefelt (M.). Beim Behandeln mit Bleioxyd und Anilin oder Ammoniak entsteht kein Guanidinderivat (PIKE, *B.* 6, 1107).

Aethylbenzoylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = (C_2H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Aethylamin (MIQUEL). — Feine Prismen. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Aethylamin und Benzamid. Geht beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Aethylbenzoylharnstoff über.

Phenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO = (C_6H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Anilin; entsteht auch beim Erhitzen des polymeren Rhodanbenzoyls mit überschüssigem Anilin auf 100° (MIQUEL). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 25 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrophenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{11}N_3SO_3 = C_6H_4(NO_2).HN.CS.NH(C_7H_5O)$(?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbenzoylthioharnstoff mit überschüssiger, starker Salpetersäure (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 200 Thln. siedender Essigsäure.

Benzylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = (C_6H_5.CH_2)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und Benzylamin (MIQUEL). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 145°.

p-Tolylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = (CH_3.C_6H_4)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Rhodanbenzoyl und p-Toluidin (MIQUEL). — Lange Prismen. Schmelzp.: 165°.

Diphenyldibenzoylguanidin $C_{27}H_{21}N_3O_2 = C(C_6H_5)_2(C_7H_5O)_2HN_3$. *Bildung.* Aus Diphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 384). — Monokline Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Triphenyldibenzoylguanidin $C_{34}H_{25}N_3O_2 = C(C_6H_5)_3(C_7H_5O)_2N_3$. *Bildung.* Aus Triphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Benzoylcyanamid $C_8H_6N_2O = CN.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Chlorbenzoyl wirkt nicht auf Cyanamid ein, wohl aber auf Natriumcyanamid. Wendet man das trockne Natriumsalz an, so entstehen Benzoylammelin, Benzonitril, CO_2 und NaCl. Uebergiesst man das Natriumsalz mit Aether, so erhält man Benzoylcyanamid. $CN.NHNa + C_7H_5OCl = CN.NH(C_7H_5O) + NaCl$ (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 272). — Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei seiner Bildung zum Theil in CO_2, Cyanamid und Benzonitril. Polymerisirt sich bei längerer Digestion der ätherischen Lösung theilweise zu Tribenzoylmelamin. Die ätherische Lösung giebt mit Natriumalkoholat einen Niederschlag $CN.N(C_7H_5O)Na$, welcher bei der Destillation in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt. $CN.N(C_7H_5O)Na = C_6H_5.CN + NaCNO$.

Dibenzoyldicyandiamid $(C_8H_6N_2O)_2 = [CN.NH(C_7H_5O)]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribenzoylmelamin, im Wasserstoffstrome (GERLICH). — Krystallisirt sehr leicht. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether, schwer in Wasser. Sublimirt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit Natriumalkoholat keinen Niederschlag.

Tribenzoylmelamin $(C_8H_6N_2O)_3 = [CN.NH(C_7H_5O)]_3$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren einer ätherischen Lösung von Benzoylcyanamid (GERLICH). — Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, HCN, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin $(CN.NH.C_6H_5)_x$ (S. 918).

Benzoylammelin $C_{10}H_9N_5O_2 = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von trocknem Natriumcyanamid mit Chlorbenzoyl (GERLICH). $4CN.NHNa + 4C_7H_5OCl = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O + 3C_6H_5.CN + 4NaCl + CO_2$. Das Produkt wird zunächst mit Aether behandelt, der das Benzonitril aufnimmt, und dann mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Benzonitril, CO_2 und Cyanamid. $C_3H_4(C_7H_5O)N_5O = C_6H_5.CN + CO_2 + 2CN.NH_2$.

Verbindungen von Benzamid mit Aldehyden.

Methylendibenzamid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_2(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Man verdünnt (2 Mol.) Benzonitril mit dem gleichen Volumen Chloroform, giebt conc. H_2SO_4 hinzu und dann,

unter Umschütteln, (1 Mol.) Methylal $CH_2(OCH_3)_2$. Nach einiger Zeit giefst man das Produkt in Wasser, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand mit NH_3 und krystallisirt ihn aus Alkohol um (HEPP, SPIESS, *B.* 9, 1427). — Lange, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 212°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol. Sublimirt theilweise unzersetzt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Benzamid und mit conc. Säuren oder alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure.

Aethylidendibenzamid (Hipparaffin) $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak und Chlorbenzoyl (LIMPRICHT, *A.* 99, 119); aus Aldehyd und Benzamid bei Gegenwart einiger Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 159). Durch Lösen von Paraldehyd in (100 Thln.) conc. H_2SO_4, Zusatz von (2 Mol.) Benzonitril und später von Wasser (HEPP, SPIESS, *B.* 9, 1425). Bei der Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 und verd. H_2SO_4 oder verd. HNO_3 (SCHWARZ, *A.* 75, 201; *J.* 1878, 775). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (H., S.); 210° (SCHWARZ). Sublimirt unzersetzt. Löslichkeit und Verhalten gegen alkoholisches Kali wie bei dem Methylalderivat. Zerfällt mit conc. Salzsäure, in der Kälte, in Aldehyd und Benzamid.

Dichlor- und Tetrachlorderivat (?) s. Hippursäure.

Trichloräthylidendibenzamid $C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Mischen von (1 Mol.) Chloral mit (2 Mol.) Benzonitril und conc. H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HEPP, SPIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 257°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol.

Chloralbenzamid $C_9H_8Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzamid in Chloral (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung gleicher Moleküle Benzonitril und Chloralhydrat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 10). — Rhombische oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (WALLACH, *B.* 5, 255). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit KCN Blausäure und eine aus Aether oder verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen anschiefsende, bei 131° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{14}Cl_4N_4O$ (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552).

Butyrchloralbenzamid $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Butyrchloral mit Benzamid (PINNER, *A.* 179, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Krystalle. Schmelzp.: 150° (P.); 132—133° (S., T.). Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Oenanthylidendibenzamid $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_7H_{14}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oenanthol $C_7H_{14}O$ mit Benzamid (MEDICUS, *A.* 157, 44). — Flockigkrystallinische Masse. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Kalilauge, schwer löslich in siedendem Aether, leicht in siedendem Alkohol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol und Benzamid.

Oenanthylidendibenzanilid (?) $C_{33}H_{34}N_2O_2 = C_7H_{14}(N.C_6H_5.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Benzanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Zerfällt bei der Destillation (mit Oenanthol) in Benzoësäureanhydrid und Diönanthylidendiphenamin $N_2(C_7H_{14})_2(C_6H_5)_2$.

Benzoylderivate des Hydroxylamins (LOSSEN, *A.* 161, 347). 1. **Benzhydroxamsäure** $C_7H_7NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzhydroxamsäure, bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hydroxylamin. $NH_3O.HCl + C_7H_5OCl + Na_2CO_3 = N(C_7H_5O)H_2O + 2NaCl + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Thln. Wasser, giebt (die theoretische Menge) Soda hinzu (genügend, um alles Chlor zu binden) und giefst portionenweise 3 Thle. Chlorbenzoyl hinzu. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden. Alle Dibenzhydroxamsäure und ein Theil der Benzhydroxamsäure fallen aus. Man filtrirt, fällt durch Barytwasser den Rest der gelösten Benzhydroxamsäure und zerlegt den Niederschlag genau mit H_2SO_4. Das Gemenge von Mono- und Dibenzhydroxamsäure löst man in kochendem, starken Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydroxamsäure zunächst aus.

Rhombische Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 124—125°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Löslich in 44,5 Thln. Wasser von 6°, erheblich leichter in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure), wenig in absolutem Aether. Unlöslich in Benzol. Spaltet sich sehr leicht beim Erwärmen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure in NH_3O und Benzoësäure. Reagirt sauer. Einbasische Säure; bildet mit den Alkalien vorzugsweise saure Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Die Säure und die Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver, dunkel-kirschrother Farbe auflöst (Charakteristische Reaktion). — $Na.C_7H_6NO_2.C_7H_7NO_2 + 3H_2O$. Blättchen oder

langgestreckte Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $K.C_7H_6NO_2.C_7H_7NO_2$. Flache Prismen oder rhombische Blättchen. Mäſsig löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$ wird in mikroskopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von $BaCl_2$ zu einer mit NH_3 versetzten Lösung des Kaliumsalzes; — $Ba(C_7H_6NO)_2.2C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Baryumsalze und Schwefelsäure. — Kleine Prismen, in Wasser kaum löslich. — $Zn(C_7H_6NO_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H$. *Bildung.* Aus Benzhydroxamsäure mit Kali und Aethyljodid (WALDSTEIN, *A.* 181, 385). $N(C_7H_5O)H_2O + 2KHO + C_2H_5J = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + KJ + 2H_2O$ und $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + H_2O + CO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H + KHCO_3$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylhydroxylamin (GÜRKE, *A.* 205, 278). — *Darstellung.* Zu (1 Mol.) Benzhydroxamsäure gieſst man (2 Mol.) möglichst conc. alkoholische Kalilauge und (1 Mol.) Jodäthyl, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und dampft ein. Den Rückstand löst man in Wasser, leitet CO_2 ein und schüttelt mit Aether aus. — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in viel Wasser. Verhält sich wie eine einbasische Säure; löst sich leicht in Alkalien und wird daraus wieder durch Säuren (selbst CO_2) gefällt. Wird von conc. Salzsäure nur in der Hitze zerlegt in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin. Zerfällt beim Erhitzen auf 190° in Aldehyd, Benzamid, Phenylisocyanat und Alkohol (GÜRKE, *A.* 205, 291). $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H = C_7H_5O.NH_2 + C_2H_4O = C_6H_5.NCO + C_2H_6O$. — $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)Ag$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösung des Aethers in (1 Mol.) Kali mit $AgNO_3$. — Weiſser Niederschlag, schwärzt sich erst beim Erhitzen (benzhydroxamsaures Silber ist äuſserst unbeständig).

Methylbenzhydroxamsäure $C_8H_9NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibenzhydroxamsäuremethyläther mit conc. Kalilauge und Einleiten von CO_2 in die Lösung $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3 + 2KHO = N(C_7H_5O)(CH_3)OK + KC_7H_5O_2 + H_2O$ (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 226; vrgl. EISELER, *A.* 175, 342). — Rektanguläre Tafeln (aus einem Gemische von Aether und Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Zerfällt mit Salzsäure in Methylbenzoat und Hydroxylamin.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = N(C_7H_5O)(C_2H_5O)(CH_3)$. *Bildung.* Man vermischt äquivalente Mengen Methylbenzhydroxamsäure, alkoholisches Kali und Jodäthyl. Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und Jodmethyl (WALDSTEIN, *A.* 181, 393). — Oelig. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Zerfällt durch verdünnte Salzsäure in Aethylhydroxylamin und Methylbenzoat. $N(C_7H_5O).(OC_2H_5)CH_3 + H_2O = N(C_2H_5)H_2O + C_7H_5O_2.CH_3$.

α-Aethylbenzhydroxamsäure $C_9H_{11}NO_2 = N(C_7H_5O)(OH)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (4 Thln.) Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit conc. Kalilauge (2 Thle. KOH, 3 Thle. H_2O) und Zerlegen des gebildeten Salzes mit CO_2 (EISELER, *A.* 175, 328; GÜRKE, *A.* 205, 285). — Monokline Tafeln oder Prismen (aus einer mit Benzol versetzten ätherischen Lösung). Schmelzp.: 53,5° (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 221); spec. Gew. = 1,2085 (G.). Scheidet sich oft ölartig ab. Leicht löslich in Alkohol, Aether, in 74,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518) und viel Wasser. Löst sich in Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin nnd Aethylbenzoat. Entwickelt bei der trocknen Destillation Benzonitril, Benzoësäureäthylester, Alkohol, Stickstoff und daneben wenig CO_2, NO, Benzamid und Benzoësäure.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = N(C_7H_5O)(OCH_3)C_2H_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Aethylbenzhydroxamsäure, conc. alkoholischem Kali und Jodmethyl (LOSSEN, ZANNI). — Dünnflüssiges Oel. Zerfällt durch Salzsäure in Methylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)C_2H_5$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15°. Spec. Gew. = 1,0258 bei 17°; siedet fast unzersetzt bei 244° (i. D.) bei 755 mm (GÜRKE, *A.* 205, 273). Die Lösung in wässrigem Alkohol zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Aethylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

β-Aethylbenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)H(C_2H_5)O$. *Bildung.* Durch Kochen von β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit überschüssiger Kalilauge (1 Thl. KOH, 1 Thl. H_2O) (GÜRKE, *A.* 205, 286). — Monokline Krystalle (isomorph mit der α-Säure). Schmelzp.: 67,5—68°; spec. Gew. = 1,1853. Löslich in 45,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518). Verhält sich in der Wärme und gegen HCl wie die α-Säure. Löst sich in Kalilauge schwerer und wird der Lösung durch Aether leichter entzogen als die α-Säure. (Trennung beider Säuren). — Die beiden Modifikationen der Aethylbenzhydroxamsäure lassen sich nicht direkt in einander überführen.

2. **Dibenzhydroxamsäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Hydroxylamin. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Chlorbenzoyl (LOSSEN). — *Darstellung.* Man bereitet sich eine Hydroxylaminlösung durch Uebergieſsen von 354 g Zinn mit 800 ccm Wasser, 112 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4)

und 800 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,14). Das kalt gehaltene Gemenge bleibt 8 Tage stehen, dann übersättigt man die Lösung mit calcinirter Soda und setzt zum Filtrat portionenweise Chlorbenzoyl, so lange noch Hydroxylamin in Lösung ist. (Prüfen mit Kupferlösung und Kali). Die stets (durch Soda) alkalisch erhaltene Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die Dibenzhydroxamsäure abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (LOSSEN, *A.* 161, 351). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 153° (STEINER, *A.* 178, 226). Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr wenig in Aether, gar nicht in Benzol. Reagirt sauer. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylamin. Alkalien (sehr leicht auch Barytwasser) bewirken Spaltung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure (Darstellung von Benzhydroxamsäure). Eisenchlorid färbt die freie Säure nicht; in der Lösung des Kaliumsalzes bewirkt es einen röthlich-gelben Niederschlag. Dibenzhydroxamsäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2, Benzoësäure, Phenylisocyanat C_6H_5NCO und Benzanilid (PIESCHEL, *A.* 175, 305). $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H = C_7H_6O_2 + C_6H_5NCO$ und $= CO_2 + C_7H_5O.NH(C_6H_5)$. Die Alkalisalze zersetzen sich mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen: $2N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)K + H_2O = 2C_7H_5O_2K + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2$. Versetzt man Dibenzhydroxamsäure mit zwei Mol. Aetznatron, so entsteht kein Diphenylharnstoff, sondern Benzhydroxamsäure: $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)Na + NaOH = N(C_7H_5O)(ONa)H + C_7H_5O_2Na$ (ROTERMUND, *A.* 175, 257).

Das Verhalten der dibenzhydroxamsauren Alkalien gegen Wasser giebt ein einfaches Mittel ab, in den aromatischen Säuren die CO_2H-Gruppe gegen die NH_2-Gruppe einzutauschen. Von der Benzoësäure gelangt man auf diese Weise zum Anilin. Durch Versetzen einer Hydroxylaminlösung mit überschüssigem Säurechlorid stellt man zunächst eine Dihydroxamsäure dar und kocht dann das Kaliumsalz der Letzteren mit Wasser. Man erhält einen substituirten Harnstoff [aus Dibenzhydroxamsäure entsteht Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$], welchen man durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre spaltet $[CO(NH.C_6H_5)_2 + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + CO_2]$ (LOSSEN, *A.* 175, 313).

$Na.C_{14}H_{10}NO_3$. — K.Ā. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich rasch (s. oben). — Pb.Ā₂. Weifser Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (EISELER, *A.* 175, 341). — Dickflüssig. Wird bei — 14° nicht fest. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Kalilauge in Benzoësäure und Methylbenzhydroxamsäure.

Aethyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber, das mit Aether übergossen ist, entstehen 3 isomere Aether, von denen zwei krystallisirt sind, der dritte ölig ist (EISELER, GÜRKE, *A.* 205, 280). Die beiden krystallisirten Formen können nicht in einander umgewandelt werden.

1. α-Aether. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung. Rhombische Krystalle. (Vier- oder achtseitige Prismen). Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol. Schmelzp.: 58°; spec. Gew. = 1,2433 bei 18,4° (G.). Zerfällt beim Erhitzen glatt in Aldehyd, Benzoësäure und Benzonitril. $N(C_7H_5O)_2(C_2H_5)O = C_2H_4O + C_7H_6O_2 + C_6H_5.CN$. Zerfällt durch conc. Kalilauge in Benzoësäure und α-Aethylbenzhydroxamsäure; durch conc. Salzsäure in Benzoësäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin.

2. β-Aether. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber und scheidet sich bei längerem Stehen und Abkühlen aus dem öligen Aether ab. Wird fast ausschliefslich gebildet bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure (GÜRKE, *A.* 205, 281). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Ligroïn; in Alkohol und Aether leichter löslich als der α-Aether. Verhält sich beim Erhitzen und gegen HCl ganz wie der α-Aether, nur beginnt die Zersetzung in der Hitze erst bei etwa 225°. Kalilauge wirkt schwerer ein, als auf den α-Aether und erzeugt β-Aethylbenzhydroxamsäure.

3. Oeliger Aether. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich gegen Kali wie die krystallisirte Form.

Aethylenäther $C_{30}H_{24}N_2O_6 = [N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)]_2.C_2H_4$. *Darstellung.* Beim Kochen des Silbersalzes mit Aethylenbromid und Alkohol (EISELER, *A.* 175, 342). — Prismen. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

3. **Tribenzhydroxylamin** $C_{21}H_{15}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen bei der Einwirkung einer Lösung von Chlorbenzoyl in Toluol auf trocknes salzsaures Hydroxylamin oder aus dibenzhydroxamsaurem Kalium und Chlorbenzoyl (LOSSEN, *A.* 161, 360; 175, 282; 186, 34; STEINER, *A.* 178, 225). — Die 3 Modifikationen verhalten sich bei der trocknen Destillation und gegen alkoholisches

Kali gleich. Im ersten Falle werden hauptsächlich Phenylisocyanat und Benzoësäureanhydrid erhalten. $N(C_7H_5O)_3O = C_6H_5.NCO + (C_7H_5O)_2O$ (STEINER). Alkoholisches Kali spaltet die drei Tribenzhydroxamsäuren in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure (vrgl. LOSSEN, *A.* 186, 3). — *Darstellung.* Man übergießt dibenzhydroxamsaures Silber mit Benzol und giebt Chlorbenzoyl hinzu. Nach längerem Stehen wird filtrirt und die gefällten Tribenzhydroxylamine zuerst durch Aether und dann durch kochenden Alkohol ausgezogen. Das α-Amin ist in Aether unlöslich, das β-Amin ziemlich leicht in Aether löslich. Das γ-Amin wird von dem β-Amin durch Auslesen getrennt (LOSSEN, *A.* 175, 301).

α-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 104). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem; ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Benzol. Schmelzp.: 100°. Wird bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) völlig zerlegt in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure. Die β-Modifikation bleibt bei gleicher Behandlung ganz unverändert (LOSSEN, *A.* 186, 34).

β-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 106). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Schmelzp.: 141—142°. Löst sich in Sodalösung (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure). Conc. Salzsäure bewirkt bei 150°, im Rohr, Spaltung in Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und Hydroxylamin.

γ-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN). Schmelzp.: 112° (STEINER). Verwandelt sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure größtentheils in die β-Modifikation (*A.* 186, 33).

Benzonitril $C_6H_5.CN$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Ammoniumbenzoat (FEHLING, *A.* 49, 91) oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel darauf (wie: Baryt — LAURENT, GERHARDT, *J.* 1849, 327; WÖHLER, *A.* 192, 362; Kalk — ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48; P_2O_5 — BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 155; PCl_5 — GERHARDT, *Grh.* 4, 762; HENKE, *A.* 106, 276; P_2S_5 — HENRY, *B.* 2, 307). Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzamid (SOKOLOW, *Grh.* 1, 381), Rhodankalium (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Kaliumcyanat (SCHIFF, *A.* 101, 93). $C_7H_5OCl + KCNO = C_7H_5N + KCl + CO_2$. Aus Bromcyan und Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2K + CNBr = C_7H_5N + KBr + CO_2$. Aus Rhodankalium und Benzoësäure (LETTS, *B.* 5, 673). Bei der Destillation (gleicher Moleküle) von Anilin und Oxalsäure, neben anderen Produkten. $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_6H_5.NH(CHO) = C_6H_5.CN + H_2O$ (HOFMANN, *A.* 142, 125). Beim Erhitzen von Phenylphosphat (SCRUGHAM, *A.* 92, 318) oder von benzolsulfonsaurem Kalium (MERZ, *Z.* 1868, 33) mit Cyankalium. Aus Chlorbenzol C_6H_5Cl oder Brombenzol und gelbem Blutlaugensalz bei 400° (MERZ, WEITH, *B.* 8, 918; *B.* 10, 749); aus Jodbenzol und Cyansilber bei 300° (MERZ, SCHELNBERGER, *B.* 8, 1630). Beim Durchleiten von Benzol und Cyangas durch ein glühendes Rohr (MERZ, SCHELNBERGER); daneben entsteht etwas Terephtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 753). Aus Benzol und Chlorcyan in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 2); Benzol und Bromcyan wirken bei 220—240° nach der Gleichung: $C_6H_6 + CNBr = C_6H_5.Br + HCN$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Bei längerem Erhitzen von Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ auf 200—220° (WEITH, *B.* 6, 213); beim Kochen von Phenylsenföl mit Kupferpulver (WEITH). $C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5NC$ und $C_6H_5NC = C_6H_5.CN$. — Beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133) oder besser mit (dem gleichen Volumen Sand und 2 Thln.) entwässertem Chlorzink (GÖSSMANN, *A.* 100, 74). Beim Durchleiten von Dimethylanilin durch ein glühendes Rohr (NIETZKI, *B.* 10, 474). — *Darstellung.* Aus Benzamid und P_2O_5; — aus (2 Mol.) Benzoësäure und (1 Mol.) Rhodankalium; — aus $C_6H_5.SO_3K$ und KCN. — Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0230 bei 0°, = 1,0084 bei 16,8° (KOPP, *A.* 98, 373). Erstarrt im Gemische fester Kohlensäure und Aether und schmilzt wieder bei — 17° (HOFMANN, *J.* 1862, 335). Mit Alkohol und Aether mischbar; löslich in 100 Thln. siedenden Wassers (FEHLING). — Zerfällt beim Kochen mit Kali in Ammoniak und Benzoësäure. Beim Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure entsteht Benzoësulfonsäure und dann Benzoldisulfonsäure. Wirkt die rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so geht das Benzonitril in Kyaphenin über. Vermischt man das Benzonitril aber mit Benzol und giebt die rauch. Schwefelsäure hinzu, so entsteht, auf nachherigen Zusatz von Wasser, Dibenzimidooxyd. — Natrium wirkt heftig auf Benzonitril und erzeugt NaCN und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 1, 198). — Alkoholische Salzsäure und Zink reduciren zu Benzylamin (MENDIUS, *A.* 121, 144). — Verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff und mit Chloriden; mit H_2S zu Thiobenzamid. Geht beim Kochen mit Zinkäthyl zum Theil in Kyaphenin über; gleichzeitig entsteht eine flüssige Base, deren salzsaures

Salz $C_{16}H_{18}N_2$.HCl in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, aber sehr schwer in Wasser löst (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563).

Benzonitril und Chloride. Benzonitril verbindet sich direkt mit Metallchloriden. Die Verbindungen sind krystallinisch und werden durch Wasser und Alkohol zersetzt (HENKE, *A.* 106, 284). — $2C_7H_5N.TiCl_4$. Helle, sublimirbare Krystalle. — $2C_7H_5N.SnCl_4$. Gelblichweiſs. — $C_7H_5N.AuCl_3$. Dunkelbraun, nicht sublimirbar. — $2C_7H_5N.PtCl_4$.

Monobromid $(C_6H_5.CN.Br)_2$. *Bildung.* Aus Benzonitril und Brom (ENGLER, *A.* 133, 145). — Beständiger als das Dibromid. Löslich in Alkohol und Aether und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend. Giebt bei 150—160° Brom ab. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in NH_3, CO_2, Benzonitril und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$.

Dibromid $C_6H_5.CN.Br_2$. *Bildung.* Aus (3 Thln.) Benzonitril und (2 Thln.) Brom bei 140—150° (ENGLER, *A.* 133, 144; vrgl. FRIEDBURG, *A.* 158, 29). — Krystallinisch. Sehr unbeständig. Zerfließt an der Luft unter Abgabe von HBr.

Dihydrochlorid (Phenyldichloracetamid) $C_7H_7Cl_2N = C_7H_5N.2HCl = C_6H_5.CCl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absol. Aether oder Benzol (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1891). $PtCl_4$ fällt aus dieser Lösung ein gelbes Doppelsalz in langen Nadeln, das nur bei Gegenwart von HCl beständig ist, an trockner Luft aber bald in seine Bestandtheile zerfällt.

Dimethylderivat $C_6H_5.CCl_2.N(CH_3)_2$ — s. S. 1095.

Dihydrobromid (Phenyldibromacetamid) $C_7H_7Br_2N = C_6H_5.CN.2HBr = C_6H_5.CBr_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in erwärmtes Benzonitril (ENGLER, *A.* 149, 307). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Zerfällt mit Wasser in HBr und Benzamid.

Benzonitril und Alkohole. **Benzimidoisobutyläther.** 1. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)NH.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2)Cl.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Isobutylalkohol und Benzonitril (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1890). — Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle rauchen stark an der Luft, verlieren über Aetznatron 1 Mol. Salzsäure und zerfallen mit Wasser rasch in Isobutylbenzoat und Salmiak.

2. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2).Cl$ (?). *Bildung.* Durch Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl$ über NaOH (PINNER, KLEIN). — Schmilzt unter Zersetzung bei 135°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. *Darstellung.* Aus dem salzsauren Salz und conc. H_2SO_4 (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Den freien Benzimidoisobutyläther erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit alkoholischem Ammoniak neben Salmiak, Benzenylamidinsalz und Kyaphenin. Man filtrirt vom Salmiak ab, verdunstet das Filtrat im Vacuum und entzieht dem Rückstand durch Aether den Benzimidoisobutyläther. — Dickes Oel. Zersetzt sich zum größten Theile bei der Destillation. Giebt mit HCl wieder das salzsaure Salz. Geht beim Digeriren mit Jodäthyl in Kyaphenin über.

Benzimidophenyläther $C_6H_5.C(N.C_6H_5).OC_6H_5$ — s. S. 1096.

Benzimidoacetat $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.C(NH).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzimidoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 9). Man versetzt mit absolutem Alkohol, verdunstet und schüttelt den öligen Rückstand mit wässriger Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser und wässrigen Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzonitril und Benzamid. **Dibenzimidooxyd** $C_{14}H_{12}N_2O = (C_6H_5.C:NH)_2O$. *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Volume Benzonitril und Benzol wird in rauchende Schwefelsäure eingetragen und nach 24 Stunden vorsichtig mit Wasser versetzt. Es fällt wenig Kyaphenin aus, und im Filtrate davon wird durch Natron Dibenzimidooxyd gefällt (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Schwache Base; die Salze sind sehr unbeständig. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70—80° über in

Benzimidobenzoat $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(NH).OC_7H_5O[C_{14}H_{12}N_2O + H_2O = C_{14}H_{11}NO_2 + NH_3]$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Weingeist. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Benzoësäure.

Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von trocknem Kaliumcyanat mit Benzoylchlorid (CLOËZ, *A.* 115, 23) oder von Benzonitrilmonobromid $(C_6H_5.CNBr)_2$ mit Kali (ENGLER, *A.* 133, 146). Beim Lösen von Benzonitril in kalter rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung, nach 24 Stunden, mit Wasser (PINNER, KLEIN, *B.*

11, 764) (Darstellung von Kyaphenin). Beim Kochen von Benzonitril mit Zinkäthyl (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 231° (P., K.). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in CS_2. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert; zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220° in Jodammonium und Benzoësäure (ENGLER, *A.* 149, 310).

Trinitrokyaphenin $[C_6H_4(NO_2):CN]_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Kyaphenin in rauchender Salpetersäure (CLOËZ). — Sehr kleine Nadeln.

Isocyanphenyl (Phenylcarbylamin) $C_6H_5.NC$. *Bildung.* Bei der Destillation einer Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 144, 117). — Grünliche, im auffallenden Lichte tiefblaue Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 167°. Riecht penetrant. Wird von Alkalien nicht angegriffen, zerfällt aber durch Säuren sehr leicht in Anilin und Ameisensäure. Verbindet sich leicht mit Cyaniden; die Verbindung mit Cyansilber krystallisirt schön. Geht beim Erhitzen auf 200—220° in das isomere Benzonitril über. Verbindet sich beim Erhitzen mit Schwefel zu Phenylsenföl $C_6H_5.N.CS$ (WEITH, *B.* 6, 210). Verbindet sich direkt mit Schwefelwasserstoff zu Thioformanilid $C_6H_5.NH(CHS)$.

Chlorid $C_6H_5.NC.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform. $C_6H_5.NCS + Cl_4 = C_6H_5.NCCl_2 + SCl_2$ (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1228). — Stechend, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 211—212°. Wird von Silberoxyd heftig oxydirt zu Phenylisocyanat. Zerfällt durch H_2S in Salzsäure und Phenylsenföl. Wasser wirkt erst bei 100° ein und erzeugt s-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$, CO_2, Salzsäure und Anilin. Alkohol wirkt sehr heftig ein und erzeugt Phenylcarbaminsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mit Eisessig entsteht Acetanilid: $C_6H_5.NCCl_2 + 2C_2H_4O_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_2H_3OCl + HCl + CO_2$. Anilin wirkt äußerst heftig ein und liefert die basische Verbindung $C_{19}H_{17}N_3$, isomer mit Triphenylguanidin.

p-Bromphenylisocyanchlorid $C_7H_4BrNCl_2 = C_6H_4Br.NC.Cl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 255—256°.

Substitutionsprodukte der Benzoësäure.

Die Substitutionsprodukte der Benzoësäure werden entweder durch direktes Chloriren, Bromiren u. s. w. der Benzoësäure dargestellt und dann erhält man vorzugsweise Metaderivate, oder man oxydirt die Substitutionsprodukte des Toluols, resp. andere Homologen (oder Derivate) des Benzols mit einer Seitenkette. So entsteht p-Nitrobenzoësäure sowohl durch Oxydation von p-Nitrotoluol, wie von p-Nitroäthylbenzol, p-Nitrozimmtsäure u. s. w. Die p- und m-Derivate des Toluols werden am besten durch Chromsäuregemisch oxydirt, o-Derivate behandelt man mit Chamäleonlösung oder mit verdünnter Salpetersäure. Die Haloïde sind in den substituirten Benzoësäuren mit derselben Festigkeit gebunden, wie in den Substitutionsprodukten des Toluols (mit Haloïden im Kern). Nur durch Schmelzen mit Aetzkali gelingt es das Chlor u. s. w. direkt herauszunehmen. Dafür wirkt aber Natriumamalgam leicht ein und ersetzt die Haloïde durch Wasserstoff.

m-Fluorbenzoësäure $C_7H_5FlO_2 = C_6H_4Fl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoamidobenzoësäure mit rauchender Flusssäure (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394). — Schiefe rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit conc. Salpetersäure in Nitrofluorbenzoësäure über. Das Calciumsalz zerfällt beim Glühen mit Kalkhydrat in Fluorbenzol C_6H_5Fl und $CaCO_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4FlO_2$. Krystalle. Siedet unzersetzt.

Chlorbenzoësäuren $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure). *Bildung.* Das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (CHIOZZA, *A.* 83, 317). Beim Erhitzen von m-Chlornitrobenzol mit Cyankalium auf 250—270° (RICHTER, *B.* 4, 463). Beim Kochen von o-Chlortoluol mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8 880). — *Darstellung.* Man mischt innig salicylsaures Natrium mit (2 Mol.) PCl_5 und fängt das über 240° Siedende besonders auf. Es wird durch Kochen mit Natronlauge zerlegt und die Lösung mit Salzsäure gefällt (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 117, 184). Den Niederschlag digerirt man einige Zeit mit Wasser und überschüssiger dünner Kalkmilch. Dadurch wird fast alle Salicylsäure als zweibasisches Calciumsalz gefällt, und in Lösung bleibt nur o-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 311). Oder man destillirt das Gemenge der Säuren mit Wasser: nur die Salicylsäure ver-

flüchtigt sich mit den Wasserdämpfen (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 293). HÜBNER u. BIEDERMANN (*A.* 147, 263) zerlegen möglichst reine, farblose Salicylsäure mit PCl_5. — Große Nadeln. Schmelzp.: 137° (KEKULÉ, *A.* 117, 157). 1 Thl. löst sich in 881 Thln. Wasser von 0° (KOLBE, LAUTEMANN). Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzoësäure über; gleichzeitig entsteht eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz, durch deren Gegenwart die reducirte Benzoësäure undeutlich krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und niedriger schmilzt (BEILSTEIN, REICHENBACH). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 264). In Wasser viel leichter löslich als die isomeren Salze. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (BEILSTEIN, *A.* 179, 289). — $Ba.\bar{A}_2$ (L., U.; KEKULÉ). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 288). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 31,2 Thle. wasserfreies Salz. Wenig löslich in kaltem Alkohol (BEILSTEIN). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (aus siedendem Wasser).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 238—242° (KEKULÉ): 243° (GLUTZ, *A.* 143, 196).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Siedep.: 235—238° (EMMERLING).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (KEKULÉ). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (KEKULÉ). — Feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

p-Toluid $C_{14}H_{12}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluidin (SCHREIB, *B.* 13, 465). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Nitrotoluid $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ ($CH_3:NO_2:NH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorbenzoë-p-Toluid in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender und 3 Thln. conc. Salpetersäure (SCHREIB). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali m-Nitro-p-Toluidin.

Dinitrotoluid $C_{14}H_{10}ClN_3O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Mononitroverbindung mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. Konnte durch Aetzkali nicht gespalten werden.

Trinitrotoluid $C_{14}H_9ClN_4O_7$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorbenzoë-p-Toluid mit höchst conc. Salpetersäure (SCHREIB). — Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 239°. Sehr ähnlich der Dinitroverbindung.

Nitril $C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 oder P_2S_5; aus Salicylsäureamid oder Nitril und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 492). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 42—43°. Siedep.: 232°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

2. **m-Chlorbenzoësäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlor oder besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Kochen mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 55, 1; FIELD, *A.* 65, 55; OTTO, *A.* 122, 157). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit $SbCl_5$ (GERHARDT, *Gr.* 3, 214). Beim Kochen von Zimmtsäure mit Chlorkalk (STENHOUSE). Beim Kochen von Chlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO). Bei der Oxydation von m-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEVSKY, *A.* 168, 200). Aus p-Chlornitrobenzol und Cyankalium bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 463). m-Chlorbenzoësäurechlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Destilliren von Benzoësulfonsäure mit (2 Mol.) PCl_5. $C_6H_4(SO_3H).CO_2H + 2PCl_5 = C_6H_4(SO_2Cl)COCl + 2POCl_3 + 2HCl$ und $C_6H_4(SO_2Cl)COCl = SO_2 + C_6H_4Cl.COCl$. (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 259). — *Darstellung.* Man erhitzt je 7 g Benzoësäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150° (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 152° (GRIESS, *A.* 117, 14); 153° BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 244). Wird von Natriumamalgam zu Benzoësäure reducirt (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 315). Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222). 1 Thl. löst sich in 2840 Thln. Wasser 0° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194). Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 3H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 260). Kleine Nadeln, 1 Thl. löst sich in 82,6 Thln. Wasser von 12° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich (LIMPRICHT, USLAR). — Das Bleisalz ist ein weißer Niederschlag (L., U.). — $Ag.\bar{A}$. (L., U.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 245° (LIMRRICHT, USLAR).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Flüssig. Siedep.: 225° (LIMPRICHT, USLAR).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Weingeist und in heißem Wasser (LIMPRICHT, USLAR).

Nitril $C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Beim Destilliren des Amids der Benzoësulfonsäure mit überschüssigem PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 35). Aus dem Nitril der m-Amidobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 39° (G.) Riecht nach Bittermandelöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3. p-Chlorbenzoësäure (Chlordracylsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 336), oder besser mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880). Aus p-Amidobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 270). Bei der Oxydation von Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (MÜLLER, *Z.* 1869, 137). — Sublimirt in Schuppen. Schmelzp.; 236° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). 1 Thl. löst sich in 5288 Thln. Wasser (MÜLLER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Na.Ā (EMMERLING). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, SCHLUN). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (MÜLLER). Hält $3^1/_2H_2O$ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — Ag.Ā (EMMERLING).

Methylester $CH_3.C_7H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (EMMERLING). — Große Nadeln. Schmelzp.: 42°.

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 1,377 (EMMERLING).

Amid $C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (EMMERLING).

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°.

Isonitril $C_6H_4Cl.NC$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylsenföl $C_6H_5N.CS$ in Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak erhielten SELL und ZIEROLD (*B.* 7, 1233) Krystallblättchen von der Formel $C_7H_7ClN_2O = C_6H_4Cl.NC(OH)NH_2$. Dieselben entwickelten beim Erhitzen mit festem Aetzkali Chloranilin. Das Chlor ist an der p-Stelle vorhanden (?).

Dichlorbenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2.CO_2H$. 1. (a-)o-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 232) oder mit Salzsäure und $KClO_3$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 291). Beim Behandeln von Dichlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO, *A.* 122, 147). Aus Chlorbenzoësulfonsäure $C_6H_3Cl(SO_3H)(CO_2H)$ und PCl_5 (OTTO, *A.* 123, 226). Aus dem Toluolderivat $C_7H_6Cl_8$ und alkoholischem Kali (PIEPER, *A.* 142, 306). Bei der Oxydation von Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ oder Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ mit Chromsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 225). Aus Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ und Wasser bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Chlorbenzoësäure und $SbCl_5$ bei 200° (BEILSTEIN, *A.* 179, 284). Aus gechlorter p-Oxybenzoësäure und PCl_5 (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 433). — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°. Siedet unzersetzt. In heißem Wasser erheblich leichter löslich als in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Salze u. s. w.: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 1,10 Thle. Salz.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 262—263°.

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 242°.

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133°.

2. (a-)m-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2 = 1:2:4$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salzsäure und $KClO_3$ (CLAUS, PFEIFER, *B.* 5, 658; 6, 721), oder mit Chlorkalklösung (CLAUS, THIEL, *B.* 8, 948), neben o-Dichlorbenzoësäure. Beim Chloriren von o-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, *A.* 179, 285). Aus (rohem) Dichlorbenzotrichlorid und Wasser, neben o-Dichlorbenzoësäure und einer dritten isomeren Säure (SCHULTZ, *A.* 187, 268). — *Darstellung.* Man erhitzt 3 Tage lang, auf 180°, ein Gemenge von je 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), 4 g o-$C_7H_5ClO_2$ und 2,5 g $K_2Cr_2O_7$. Man kocht die Säure wiederholt mit neuen Mengen Wasser auf, bindet dann an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (BEILSTEIN). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (B.), 156° (SCH.). Siedep.: 301°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Unterscheidet sich von der o-Dichlorbenzoësäure durch eine größere Löslichkeit des Baryumsalzes in Wasser; letzteres löst sich leicht in Alkohol. Löslich in 1193 Thln. Wasser von 11° (BEILSTEIN). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. Wasser von 14,4° lösen 2,513 Thle. wasserfreies Salz (B.); löslich in 12,5 Thln. Wasser von 28° (CLAUS, PFEIFER). Leicht löslich in Alkohol (von 87%). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag (B.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 271° (i. D.). Spec. Gew. = 1,3278 bei 0° (BEILSTEIN).

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (BEILSTEIN).

3. (v-)m-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2$ = 1 : 2 : 6) (?). *Bildung.* Entsteht, neben o-Dichlorbenzoësäure und (a-)m-Dichlorbenzoësäure, beim Erhitzen von (rohem) Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ mit Wasser auf 200° (SCHULTZ, *A.* 187, 269). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der o-Dichlorbenzoësäure. Die in der Lösung verbleibenden Salze trennt man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K\bar{A} + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 4° lösen 4,7 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. absoluter Alkohol von 4° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle. Die kaltgesättigte wässrige Lösung wird beim Kochen gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten. (Ebenso verhält sich das Zinksalz der (a-)m-Dichlorbenzoësäure, aber nicht jenes der o-Dichlorbenzoësäure).

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 244°.

Amid $C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 166°.

Trichlorbenzoësäuren $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CO_2H$. 1. s-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_3$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Oxydation von Trichlortoluol mit Chromsäuregemisch (JANASCH, *A.* 142, 301). Bei anhaltendem Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung oder besser durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 234). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Sublimirt in langen feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, viel leichter löslich in heifsem. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Salze und Derivate: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $NH_4.C_7H_2Cl_3O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_2Cl_3O_2$. Lange flache Nadeln. Schmelzp.: 65°.

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 272°.

Amid $C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 167,5°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem, absolutem Alkohol.

2. v-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) und rauchender Salzsäure bei 200—210° (SALKOWSKI, *A.* 163, 28). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_2Cl_3O_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 86°.

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Prismen (aus Aether, CS_2, Benzol, worin es leicht löslich ist). Schmelzp.: 36°.

Amid $C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Benzol.

Tetrachlorbenzoësäure $C_7H_2Cl_4O_2 = C_6HCl_4.CO_2H(CO_2H : Cl_4$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$ und Wasser bei 280° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 245). — Schmelzp.: 187°. Das Baryumsalz bildet feine Nadeln.

Brombenzoësäuren $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol und Cyankalium bei 200°; aus o-Amidobenzoësäure durch Auswechselung von NH_2 gegen Br (RICHTER, *B.* 4, 465). Beim Kochen von o-Bromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Bei der Oxydation von o-Bromdiphenyl $C_{12}H_9Br$ mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — *Darstellung.* Je 30—40 g o-Bromtoluol werden 4—5 Stunden lang mit 70—80 g $KMnO_4$ und 1 l Wasser gekocht. Die erhaltene Säure reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Darstellen des Baryumsalzes, welches man aus Alkohol umkrystallisirt (RAHLIS, *A.* 198, 99). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148° (Z.); 150° (RAHLIS). In kaltem Wasser viel leichter löslich als die m- oder p-Brombenzoësäure und noch leichter in siedendem Wasser. Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w.

Salze: RAHLIS. — $Na.\bar{A}$ (bei 150°). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 245°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit $2C_2H_6O$. CO_2, in die alkoholische Lösung geleitet, scheidet die Hälfte des Baryts als $BaCO_3$ ab. — $Zn.\bar{A}_2$. Glasige Masse, schmilzt unter Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol: $Pb.\bar{A}_2 + C_2H_6O$. Schmelzp: 176—180°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 257°. Beim

Kochen der alkoholischen Lösung des Kupfersalzes fällt ein himmelblaues, basisches Salz $C_7H_4BrO_2$. Cu(OH) nieder, das in heißem Wasser unlöslich ist und sich bei 180° zersetzt.

Methylester $CH_3.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 246—247° (RAHLIS).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 254—255° (RAHLIS).

2. m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus Silberbenzoat und Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (PELIGOT, *A.* 28, 246; ANGERSTEIN, *A.* 158, 2). Beim Erhitzen von Benzoësäure (REINECKE, *Z.* 1865, 116; 1869, 100) oder Benzamid (REINECKE, *Z.* 1866, 367; FRIEDBURG, *A.* 158, 26) mit Brom und Wasser auf 100°. Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *A.* 117, 25). Aus p-Bromnitrobenzol mit Cyankalium und Alkohol bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 464). Durch Oxydation von m-Bromtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 156). Aus m-Dibrombenzol, Chlorameisenester und Natriumamalgam (neben Isophtalsäure). $C_6H_4Br_2 + ClCO_2H_5 + Na_2 = C_6H_4Br.CO_2C_2H_5 +$ NaCl + NaBr (WURSTER, *A.* 176, 149). — *Darstellung.* Man erhitzt Benzoësäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser einige Tage lang auf 130—160° (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 233). Die gebildete Säure destillirt man, bis das Thermometer 280° zeigt, dann ist alle freie Benzoësäure und etwas Brombenzoësäure im Destillat. Den Rückstand krystallisirt man aus Wasser um (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 131). Oder man entfernt die Benzoësäure durch Destilliren des Produktes mit Wasser (ANGERSTEIN, *A.* 158, 5). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 153° (HÜBNER u. a.), 155° (FRIEDBURG, *A.* 158, 19). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure (RICHTER, *Z.* 1869, 457; BARTH, *A.* 159, 236) und daneben wenig Salicylsäure (FRIEDBURG; RICHTER). Das Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Natriumformiat Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ (MEYER, ADOR, *A.* 159, 15). — $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$ (REINECKE). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Platte Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich (R.).

Methylester $CH_3.C_7H_4BrO_2$. Tafeln. Schmelzp.: 31—32° (MEYER, ADOR, *A.* 159, 14).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 259° (ENGLER, *B.* 4, 707).

Phenylester $C_6H_5.C_7H_4BrO_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 65° (MÜGGE, *J.* 1879, 676).

Chlorid $C_7H_4BrO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 239° (MÜLLER, *Z.* 1871, 301).

Amid $C_7H_4BrO.NH_2$. Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Sublimirbar (ENGLER, *B.* 4, 708).

Nitril $C_6H_4Br.CN$. Spießige Krystalle. Schmelzp.: 38°. Siedep.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (ENGLER).

3. p-Brombenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 247) oder von p-Bromäthylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 283). Beim Erhitzen von p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ mit Kupferpulver auf 180—200° entsteht p-Brombenzoësäurenitril (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 717). — Kleine Nadeln (aus Aether), Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 251°. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). Feine Nadeln (F., K.). — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$ (H., O., P.).

Anilid $C_7H_4BrO.NH(C_6H_5)$. Blätter. Schmelzp.: 197° (HÜBNER, *B.* 10, 1707).

Dibrombenzoësäuren $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CO_2H$. 1. (a-)o-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brombenzoësäure durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (BURGHARD, *B.* 8, 559). Beim Oxydiren von (rohem) Dibromtoluol (BURGHARD) oder von (a-)o-Dibromtoluol durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 908) [s. (a-)m- und p-Dibrombenzoësäure]. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 229—230° (B.); 232—233° (N., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. In Wasser nicht leicht löslich. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu(OH)$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 38—38,5° (BURGHARD).

Amid $C_7H_3Br_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (B.).

2. (v-)o-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:2:3$) (?). *Bildung.* Aus β-Nitro-m-Brombenzoësäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 153°. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Breite Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Aus o-Brombenzoësäure entsteht durch Nitriren und darauf folgendes Austauschen von NO_2 gegen Br eine bei 150° schmelzende Säure, deren Baryumsalz wasserfrei krystallisirt (SMITH, *B.* 10, 1706).

Durch Erhitzen von (v-)o-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure auf 130° erhielten NEVILE und WINTHER (*B.* 13, 965) eine bei 146—148° schmelzende (v-)o-Dibrombenzoësäure.

Aus p-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium entsteht, schon bei 120—140°, eine p-Dibrombenzoësäure (RICHTER, *B.* 7, 1146). Die freie Säure krystallisirt in flachen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Dieselbe Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von p-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 963). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht löslich. — Vielleicht identisch mit (v-)o-Dibrombenzoësäure (?).

Wahrscheinlich ist auch die beim Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure mit Brom und Wasser auf 260° entstehende Säure (v-)o-Dibrombenzoësäure. — CLAUS und LADE (*B.* 14, 1170) geben für diese Säure den Schmelzpunkt 148°. Sie untersuchten folgende Salze: $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aus o-Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser erhielten CLAUS und LADE aufserdem noch eine kleine Menge einer in Wasser schwerer löslichen Dibrombenzoësäure, die bei 153° schmilzt und aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. — Ihr Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ bildet glänzende Blättchen. CLAUS und LADE halten diese Säure für identisch mit der Säure aus p-Dibromnitrobenzol (RICHTER), aus o-Brombenzoësäure (SMITH) und aus m-Brombenzoësäure (LAWRIE) und erklären sie für p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br : Br = 1 : 2 : 5$).

3. (a-)m-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Durch Oxydation von (a-)m-Dibromtoluol mit verd. Salpetersäure (NEVILE, WINTHER). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 166—170°.

4. (s-)m-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Benzoësäure mit 13,1 g Brom und Wasser auf 200—230° (ANGERSTEIN, *A.* 158, 10). Man bindet die Säure an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Krystallisiren. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 223—227°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, kurze Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Wahrscheinlich identisch mit der folgenden Säure.

(s-)m-Dibrombenzoësäure. *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 4). Aus a-Nitro-m-Dibrombenzol (Schmelzp: 61°) mit alkoholischem Cyankalium bei 250° (RICHTER, *B.* 8, 1423). Durch Oxydation von (s-)m-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 209°. In Wasser sehr schwer löslich, äufserst leicht in Alkohol.

Salze: BEILSTEIN, GEITNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Im Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser schwer löslich.

5. p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1 : 2 : 5$) (?). *Bildung.* Aus α-Nitro-m-Brombenzoësäure (Schmelzp.: 250°) durch Austausch von NO_2 gegen Br (LAWRIE, *B.* 10, 1704). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln. — Nach diesen Angaben wäre die vorliegende Säure identisch mit der (a-)o-Dibrombenzoësäure (?).

Tribrombenzoësäuren $C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2Br_3.CO_2H$. 1. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser bei 140—160° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. In siedendem Wasser kaum löslich. Geht bei längerem Erhitzen mit HCl und $KClO_3$, im Rohr, in Trichlorbenzoësäure über. Die Salze sind schwer löslich. Aus dem Silbersalz entsteht beim Behandeln mit Brom wieder Tribrombenzoësäure. Tribrombenzoësäure wird beim Schmelzen mit Kali nicht verändert. — $NH_4.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

2. Aus dreifachgebromter m-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°. In Wasser schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Tafeln.

3. Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure entsteht durch Austauschen von NH_2 gegen Br, neben Dibrombenzoësäure, auch eine Tribrombenzoësäure (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln.

4. Aus (a-)o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°) durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (SMITH, *B.* 10, 1706). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. In Wasser kaum löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Leicht löslich.

Pentabrombenzoësäure $C_7HBr_5O_2 = C_6Br_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tribrombenzoësäure und Brom oberhalb 200° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Dünne Blättchen oder lange breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter geringer Bräunung bei 234—235°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol. Die Salze sind

schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 140 bis 150°. — NH_4.Ā. Blättchen. — Ca.$Ā_2$ + $6H_2O$. Kleine Schuppen.

Chlorbrombenzoësäuren $C_7H_4ClBrO_2 = C_6H_3ClBr.CO_2H$. m-Chlorbenzoësäure wird durch Brom leicht bromirt, o-Chlorbenzoësäure nicht. Leicht erfolgt aber die Substitution beim Versetzen einer heifsen Lösung der chlorbenzoësauren Silbersalze mit Brom (PFEIFER, *B.* 5, 656).

1. o-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 380 Thln. Wasser von 21°. — K.Ā + H_2O. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Prismen, in Wasser äufserst leicht löslich. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. Concentrisch-kugelige Warzen.

2. m-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln. Löslich in 1080 Thln. Wasser von 21°. Sublimirbar. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kugelige Warzen, sehr leicht löslich in Wasser.

Jodbenzoësäuren $C_7H_5JO_2 = C_6H_4J.CO_2H$. 1. o-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 4, 521; RICHTER, *B.* 4, 554). Aus m-Jodnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium bei 200° (RICHTER). Bei der Oxydation von o-Jodtoluol mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157° (K.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Salze: RICHTER. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Ba.$Ā_2$ + $6H_2O$. Grofse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. m-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *J.* 1859, 466). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 2 Thln. Kaliumjodat und verd. Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 201). — *Darstellung.* Man löst m-Amidobenzoësäure in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, setzt eine conc. Jodkaliumlösung hinzu und leitet unter starkem Kochen salpetrige Säure ein (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 186—187° (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 108); 185° (GRIESS, *B.* 4, 522). — Salze: CUNZE, HÜBNER. — Na.Ā + H_2O. — Mg.$Ā_2$ + $4H_2O$. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Warzen. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4JO_2$. Flüssig. (HÜBNER, CUNZE).

Nitril $C_6H_4J.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Riecht nach Bittermandelöl.

3. p-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Jodtoluol mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 250—251° (GLASSNER, *B.* 8, 562); 256° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333).

Salze: GLASSNER. — Na.Ā + $^1/_2H_2O$. — K.Ā. Tafeln. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Rhombische Tafeln, nicht sehr leicht löslich. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + $1^1/_2H_2O$. Lange, rhombische Tafeln. — Zn.$Ā_2$ + $4H_2O$. Nicht sehr leicht lösliche Würfel.

Methylester $CH_3.C_7H_4JO_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4JO_2$. Bleibt bei 0° flüssig (SCHMIDT, SCHULTZ).

Nitrobenzoësäuren $C_7H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO_2H$. 1. o-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäure $C_9H_7(NO_2)O_2$ mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 134). Entsteht, neben m-Nitrobenzoësäure und etwas p-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, *A.* 166, 129). — *Darstellung.* Ein inniges Gemisch von 1 Thle. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter wird allmählich in 3 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) eingetragen (ERNST, *J.* 1860, 299). [L. LIEBERMANN (*B.* 10, 862) räth, die Benzoësäure erst zu schmelzen, dann zu pulvern und 4 Thle. Schwefelsäure anzuwenden, statt 3 Thle.]. Man erhitzt zuletzt, bis sich an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht ansetzt. Nach dem Erkalten hebt man den festen Kuchen ab und destillirt ihn so lange mit Wasser, als das Destillat auf Lackmus sauer reagirt, d. h. so lange noch freie Benzoësäure übergeht. Die rückständigen Säuren bindet man an Baryt und erhält zunächst das Baryumsalz der m-Nitrobenzoësäure in Nadeln. Später folgen warzige Krystalle von gemischten Salzen und zuletzt (bei langsamer Krystallisation) deutlichere Krystalle von o- und auch von p-nitrobenzoësaurem Baryum. Das o-Salz ist honiggelb und schmeckt süfs (Unterschied vom p-Salz). o-Nitrobenzoësäure unterscheidet sich von der p-Säure (und auch von der m-Säure) durch ihre viel gröfsere Löslichkeit in Wasser (WIDNMANN, *A.* 193, 204). — Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpeter und conc. Schwefelsäure werden, aufser m-Nitrobenzoësäure, 17,4%, (vom Gewichte der angewandten Benzoësäure) o-Nitrobenzoësäure und 1,8% p-Nitrobenzoësäure gebildet (GRIESS, *B.* 10, 1871). WIDNMANN erhielt gegen 25% o-Nitrobenzoësäure. — 2. Man kocht am Rückflusskühler 1 Thl. o-Nitrotoluol mit 3 Thln. $KMnO_4$, gelöst in 100 Thln. Wasser. Es kann ein rohes (p-nitrotoluolhaltiges) o-Nitrotoluol verwendet werden, und hat man dann nur

die gebildete p-Nitrobenzoësäure und etwas m-Säure von der o-Säure zu trennen (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443). — Trikline Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147° (WIDNMANN). Schmeckt intensiv süfs. Schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser (W.). Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,611 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG). Spec. Gew. = 1,575 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Beim Kochen von o-Nitrobenzoësäure mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (W.). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 260° (v-)o-Dibrombenzoësäure, wenig (a-)m-Dibrombenzoësäure und s-Tetrabrombenzol (CLAUS, LADE, *B.* 14, 1168).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in gelben, triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süfs. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 30°.

Chlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Siedet nicht unzersetzt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 351), selbst im Vacuum (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und AgCy bei 100° (CLAISEN, SHADWELL). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Amid $C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 167° (B., K.); 174° (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1713). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Dinitranilid $C_{13}H_9N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben 2 isomeren bei 202 und 212° schmelzenden Verbindungen, beim Nitriren von Benzoë-m-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 178°. Lässt sich in o-Nitrobenzoësäure und ein bei 175° schmelzendes Dinitranilin spalten.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BAERTHLEIN). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in kochendem Wasser.

2. m-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure (MULDER, *A.* 34, 297) oder besser mit einem Gemenge von Salpeter und conc. Schwefelsäure (GERLAND, *A.* 91, 186). Beim Kochen von Nitrohippursäure mit Salzsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 104). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrobenzoësäure. — Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 140—141° (NAUMANN, *A.* 133, 205; WIDNMANN, *A.* 193, 214). Spec. Gew. = 1,494 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,235 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). Schmilzt unter heifsem Wasser zu einem Oel. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entsteht etwas Essigsäure (WIDNMANN). — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Nitrohippursäure über (BERTAGNINI).

Salze: MULDER; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.C_7H_4(NO_2)O_2.C_7H_5(NO_2)O_2$. — $Na.\bar{A}$. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorjod entstehen Jodnitrobenzol und CO_2 (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 251). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser und in 18 Thln. bei 100° (S.). — Doppelsalz mit Calciumbenzoat. $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 10, 1258). — $Sr.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (M). Hält $4H_2O$. Nadeln (SALKOWSKI, *B.* 10, 1259). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 265 Thln. kalten Wassers und in 19 Thln. Wasser bei 100° (S.). Die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Salzes wird durch Salpetersäure nicht gefällt (Unterschied von p- und o-nitrobenzoësaurem Baryum (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (M.). Hält $4H_2O$; 1 Thl. löst sich in 63 Thln. kaltem Wasser und in 13 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Fe.\bar{A}_3$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_7H_4(NO_2)O_2$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 70°. Siedep.: 279° (CHANCEL, *A.* 72, 275).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Monokline Säulen (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 47° (E. KOPP, *J.* 1847/48, 737); 42° (CHANCEL, *A.* 72, 275). Siedep.: 296° (K.); 298° (CH.). Zerfällt mit Brom bei 170—200° in Nitrobenzoësäure und gebromtes Bromäthyl (NAUMANN, *A.* 133, 202).

Dibromphenylester und Dinitrophenylester — s. S. 1092.

Chlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Wird zunächst als Oel erhalten (CAHOURS, *A. ch.* [3] 23, 339). Erstarrt bei niederer Temperatur und bildet dann Krystalle. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 275—278° (HUGH, *B.* 7, 1267). Schmelzp.: 33—34°; siedet nur im Vacuum unzersetzt bei 183—184° (bei 50—55 mm) (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Darstellung.* Durch Destillation des Chlorids $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ über Cyansilber (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943). Ensteht in kleiner Menge, neben viel Nitrobenzoësäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoyl-

cyanid in Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1186). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 230—231,5° bei 142—147 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in conc. Kalilauge unter Bildung von Nitrobenzoësäure und KCy. Löst sich in rauchender Salzsäure unter Bildung von Nitrobenzoylameisensäureamid $C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_7H_4(NO_2)O]_2O$. Fest. In siedendem Alkohol oder Aether fast unlöslich. Wird durch Wasser rasch in Nitrobenzoësäure übergeführt (GERHARDT, *A.* 87, 158).

Essignitrobenzoësanhydrid $C_9H_7NO_5 = C_2H_3O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus nitrobenzoësaurem Silber und Chloracetyl (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 863). — Lange Prismen. Schmelzp.: 130—132°. Explodirt bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, zerfällt aber durch starke Säuren in Essigsäure und Nitrobenzoësäure. L. hält den Körper für eine einbasische Säure und nicht für ein Anhydrid. Beim Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Bleioxyd erhielt er ein in Nadeln krystallisirendes Salz $Pb(C_9H_6NO_5)_2 + 2H_2O$.

Benzoënitrobenzoësanhydrid $C_{14}H_9NO_5 = C_7H_5O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus Chlorbenzoyl und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Krystallinisch.

m-**Nitrobenzoylsuperoxyd** $C_{14}H_8N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Benzoylsuperoxyd in rauchender Salpetersäure (BRODIE, *J.* 1863, 317). — Hellgelbe Flocken (aus CS_2).

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ammoniumnitrobenzoat (FIELD, *A.* 65, 54), wobei aber zuweilen Explosion erfolgt. Aus Nitrobenzoësäureäthylester und Ammoniak (CHANCEL, *J.* 1849, 327). — *Darstellung.* Aus Nitrobenzoylchlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ und Ammoniak (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 141). — Nadeln. Schmelzp.: 140—142° (B., R.).

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzoësäure mit Anilin auf 100—120° (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

m-**Nitranilid** $C_{13}H_9N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus Nitrobenzoylchlorid und m-Nitranilin (in ätherischer Lösung) (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus Amylalkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Löslich in heifsem Wasser (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 37).

Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoë-p-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ oder von Benzoë-o-Nitranilid (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 165°. Zerfällt beim Spalten in m-Nitrobenzoësäure und (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°).

p-**Toluid** $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4(CH_3)$. Nadeln. Schmelzp.: 162° (SCHACK, *B.* 10, 1712). Giebt beim Nitriren

Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 188,5°. Kann leicht in m-Nitrobenzoësäure und m-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 114°) gespalten werden.

Mesidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Prismen. Schmelzp.: 205° (SCHACK, *B.* 10, 1711).

Nitromesidid $C_{16}H_{15}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëdinitromesidid, beim Nitriren von Nitrobenzoëmesidid (SCHACK). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. Zerfällt mit Salzsäure bei 150° in m-Nitrobenzoësäure und Nitromesidin.

Dinitromesidid $C_{16}H_{14}N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *Bildung.* S. m-Nitrobenzoënitromesidid. — Nadeln. Schmelzp.: 307°.

m-**Nitrobenzoylharnstoff** $C_8H_7NO_4 = NH_2.CO.NH.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus Harnstoff und m-Nitrobenzoylchlorid (GRIESS, *B.* 8, 222). — Sehr schwer lösliche, rhombische Blättchen.

m-Nitrobenzamid und Oenanthol. **Oenanthylidennitrobenzamid** $C_{21}H_{24}N_4O_6 = C_6H_{13}.CH[NH.C_7H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oenanthol $C_7H_{14}O$ mit Nitrobenzamid (MEDICUS, *A.* 157, 47). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Aether. Wird beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber durch Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol und Nitrobenzamid.

m-**Nitrobenzonitril** $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzonitril (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 336; vrgl. GERLAND, *Grh.* 3, 130). Beim Behandeln von Nitrobenzamid mit PCl_5 (B., K.) oder mit P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 297). — Nadeln. Schmelzp.: 115° (E.; FRICKE, *B.* 7, 1321), 117—118° (B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Geht durch Zinn und Salzsäure sofort in Amidobenzoësäure

über, wird aber durch Schwefelammonium oder Zink und Salzsäure zu Amidobenzonitril reducirt.

3. p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure). *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Nitrotoluol mit starker Salpetersäure (FISCHER, *A.* 127, 137; BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 257) oder mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 335; KÖRNER, *Z.* 1869, 636; ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 701). Bei der Oxydation von p-Nitrobenzylalkohol, p-Nitrozimmtsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG) u. s. w. Bildet sich in kleiner Menge, neben o- und m-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, *B.* 8, 528; LADENBURG, *B.* 8, 536). — *Darstellung.* Man oxydirt (1 Mol.) p-Nitrotoluol mit ($2^1/_2$ Mol.) Kaliumpermanganat (gelöst in der 40 fachen Menge Wasser) (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 580). —

Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 238° (WIDNMANN, *A.* 193, 226). In Wasser viel weniger löslich als m- und besonders als o-Nitrobenzoësäure. Leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol viel leichter als in kaltem. Geht durch Nitriren in (a-)m-Dinitrobenzoësäure über. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 270—290° p-Brombenzoësäure, Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 160°) und daneben wenig Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 228°) und p-Dibrombenzol (HALBERSTADT, *B.* 14, 907). — Salze: WILBRAND, BEILSTEIN; — SOKOLOW, *J.* 1864, 343.

$NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Trikline Krystalle (BILFINGER, *A.* 135, 154). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — Das Magnesiumsalz krystallisirt triklin (MÜGGE, *J.* 1879, 678). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (W., B.). Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 12 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbliche Säulen. (Monokline Krystalle, BÜCKING, HAUSHOFER, *A.* 193, 212). Löslich in 250 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Wasser von 100° (S.); — $Ba(C_7H_4.NO_2.O_2)_2 + C_7H_5(NO_2)O_2$ (SALKOWSKI, *B.* 9, 25). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Löslich in 135 Thln. kaltem Wasser und in 80 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Pb.\bar{A}_2$ (GLÉNARD, BOUDAULT, *Gm.* 6, 396; FISCHER). — Doppelsalze mit benzoësauren Salzen: SALKOWSKI. — $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2Sr.C_7H_4(NO_2)O_2 + H_2O$. Kleine Drusen (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2.Ba.C_7H_4(NO_2)O_2$. Drusen (*B.* 9, 24).

Methylester $CH_3.C_7H_4(NO_2)O_2$. Blättchen. Schmelzp.: 96° (BEILSTEIN, WILBRAND).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4(NO_2)O_2$. Trikline Krystalle. (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 57° (B., W.).

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. In Wasser weniger löslich als m-Nitrobenzamid (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 143).

Nitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 298). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (E.); 147° (FRICKE, *B.* 7, 1322). Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dinitrobenzoësäuren $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. Die Constitution der Dinitrobenzoësäuren ergiebt sich: 1) aus ihrer Bildungsweise aus den Mononitrobenzoësäuren und 2) dadurch, dass man sie durch Reduktion in Diamidobenzoësäuren überführt und Letztere dann mit Baryt glüht. Die Diamidobenzoësäuren zerfallen hierbei in CO_2 und ein Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, dessen Struktur bekannt ist. — Beim Nitriren von m-Nitrobenzoësäure entsteht nur eine Dinitrosäure, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure aber entstehen drei Dinitrobenzoësäuren.

1. (a-)o-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dinitrobenzoësäure, beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) im Rohr (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 815). — *Darstellung.* Man bindet das gebildete Säuregemenge an Baryt und scheidet das meiste m-Salz durch Krystallisiren aus Alkohol aus. Aus dem Rest scheidet man die freien Säuren ab und krystallisirt diese aus Wasser um. Die o-Säure ist in Wasser weniger löslich als die m-Säure. — Kleine Krystallaggregate. Schmelzp.: 161°. Sublimirbar. Schmeckt intensiv bitter. 100 Thle. Wasser von 25° lösen 0,673 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

2. (s-)m-Dinitrobenzoësäure (gewöhnliche) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533). Bei der Oxydation von (s-)m-Dinitrotoluol mit Chromsäuregemisch (STÄDEL, *B.* 14, 902). — *Darstellung.* Man kocht 4 Stunden lang 1 Thl. m-Nitrobenzoësäure mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) und 6 Thln. Vitriolöl (MURETOW, *Z.* 1870, 641). — Man kocht 2 Tage lang am Kühler Benzoësäure mit einem Gemenge von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (MICHLER, *A.* 175, 152). — Dünne, quadratische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 202° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224); 204—205° (MURETOW). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 53 Thln. kochendem Wasser (M.). In verdünnter Salpetersäure löslicher als in Wasser. Wird durch Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure

in (s-)m-Diamidobenzoësäure übergeführt. Mit Natriumamalgam entsteht Diazoxybenzoësäure $C_6H_8(N_2O).CO_2H$.

Salze: MURETOW. — Ba.Ā$_2$ + $5H_2O$. Warzen. — Ag.Ā. Nadeln. In Wasser schwerer löslich als das Silbersalz der m-Nitrobenzoësäure. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Aethylester $C_9H_8N_2O_6 = C_2H_5.C_7H_3(NO_2)_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 91° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 223). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (VOIT, *A.* 99, 105). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 13° 0,562 Thle. Ester (B., K.).

Amid $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_3(NO_2)_2O.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183° (VOIT), 177° (MURETOW).

3. (a-)m-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Bei zweiwöchentlichem Digeriren von (a-)m-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 223). Entsteht, neben 2 isomeren Säuren, beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). Beim Erwärmen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, STROMEYER, *B.* 13, 461). — Lange Nadeln oder grofse, rhombische Tafeln oder Prismen (beim langsamen Verdunsten aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Benzol. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,849 Thle. Säure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 816). Schmeckt sehr bitter. Schmelzp.: 179°. Sublimirbar. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in CO_2 und m-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$. — Mg.Ā$_2$ + $9H_2O$ (H., ST.). — Ca.Ā$_2$ + $2^1/_2H_2O$ (?). Nadeln (H., ST.); hält $2H_2O$ (CLAUS, HALBERSTADT). — Ba.Ā$_2$ + $3H_2O$. Rhombische oder sechsseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. (v-)m-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Entsteht, neben Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ und zwei isomeren Dinitrobenzoësäuren, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). — *Darstellung.* Man trägt in 10 Thle. einer gelinde erwärmten Mischung (gleicher Mengen) rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure allmählich 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure ein, hält 15 Min. lang in gelindem Sieden und fällt mit Wasser. Nach 3—4 wöchentlichem Stehen filtrirt man die Säuren ab und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Baryumsalz der Styphninsäure, dann jenes der p-Dinitrobenzoësäure, hierauf dasjenige der (a-)m-Dinitrosäure und zuletzt das der (v-)m-Dinitrobenzoësäure (GRIESS).

Nadeln. Schmelzp.: 202°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und m-Dinitrobenzol. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen sofort CO_2 und m-Phenylendiamin. In kochendem Wasser reichlich löslich. — Ba.Ā$_2$ + $2H_2O$. Nadeln. Entwickelt oberhalb 130° m-Dinitrobenzol. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

5. p-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS) [s. (v-)m-Dinitrobenzoësäure]. — Scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung ölig ab und erstarrt allmählich zu nadelförmigen Krystallen. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung entstehen Prismen. Schmelzp.: 177°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. — Ba.Ā$_2$ + $4H_2O$. Sechsseitige, längliche Blättchen. In heifsem Wasser schwer löslich, sehr schwer in kaltem.

Trinitrobenzoësäure $C_7H_3N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2H$ ($CO_2H:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Bei zweiwöchentlichem Erhitzen von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224). — Grofse, rhombische Krystalle (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1877, 742). Schmelzp.: 190°. Sublimirbar. — Ag.A. Röthliche Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Chlornitrobenzoësäuren $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$. 1. o-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NO_2 = 1:2:3$ [oder 5]). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Chlorbenzoësäure (HÜBNER, *Z.* 1866, 614). Aus Nitrosalicylsäure und PCl_5 (?) (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. Ziemlich löslich. Geht durch Reduktion in Chloramidobenzoësäure und zuletzt in m-Amidobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 263). — Mg.Ā$_2$ + $8H_2O$. Rhombische Tafeln. — Ca.Ā$_2$ + $2H_2O$. Ziemlich schwer lösliche, spitze Krystalle. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Kleine, ziemlich lösliche Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 28—29° (HÜBNER).

Nitril $C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von o-Chlorbenzonitril in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 2, 493). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

2. m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Chlorbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *Z.* 1866, 614; *B.* 6, 175). — Schmelzp.: 136°. Beim Ersatz der NO_2-Gruppe durch OH entsteht Chlorsalicylsäure.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 282° (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113).

3. Iso-m-Chlornitrobenzoësäure. Nach HÜBNER und WEISS (*B.* 6, 175) entsteht beim Nitriren von m-Chlorbenzoësäure eine m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 136°). Nach einer älteren Angabe (*Z.* 1866, 614) sollen aber hierbei zwei isomere Säuren entstehen, von denen die in Wasser schwerer lösliche bei 225—230° schmilzt und die leichter lösliche bei 136°. Von der bei 225—230° schmelzenden Säure wurden folgende Salze dargestellt: $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Vielleicht ist mit dieser Säure diejenige Chlornitrobenzoësäure identisch, welche beim Erwärmen von o-Dichlorbenzoësäure (Schmelzp.: 201°) mit Salpeterschwefelsäure entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 230). — Das Baryumsalz dieser Säure war $[C_6H_2Cl(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$.

4. (s-)m-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus (s-)m-Dinitrobenzoësäure wird durch partielle Reduktion m-Amidonitrobenzoësäure dargestellt und dann in Letzterer die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgetauscht (HÜBNER, *B.* 10, 1703). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser.

5. m-Chlor-p-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Oxydiren von m-Chlor-p-Nitrotoluol mit alkalischer Chamäleonlösung (WACHENDORFF, *A.* 185, 275). — Schmelzp.: 136—137°. In Wasser leicht löslich.

6. p-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NO_2 = 1:4:3$). *Bildung.* Durch Nitriren von p-Chlorbenzoësäure oder beim Oxydiren von p-Chlor-m-Nitrotoluol (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178—180°. In kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heifsem. Geht durch Reduktion in Chloramidobenzoësäure und dann in m-Amidobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Cl(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (HÜBNER).

Trichlornitrobenzoësäure $C_7H_2Cl_3NO_4 = C_6HCl_3(NO_2).CO_2H(CO_2H:Cl_3:NO_2 = 1:2:4:6:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von s-Trichlorbenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 239). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kurze Nadeln. In kochendem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem.

Bromnitrobenzoësäuren $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CO_2H$. 1. o-Bromnitrobenzoësäure ($CO_2H:Br:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Auflösen von o-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 177—178° (B.); 179—180° (RAHLIS, *A.* 198, 109). Sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser etwas löslich. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° theils in p-Nitranilin, theils in (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure umgewandelt (R.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln (R.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (R.).

2. (α-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:NO_2:Br = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der β-Säure, beim Auflösen der m-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 234). — *Darstellung.* Man trennt beide Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser: die α-Säure ist darin bedeutend schwerer löslich; oder man bindet an Natron und erhält dann zunächst das Natriumsalz der β-Säure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 132). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 250° (H., P.). Geht durch Reduktion schliefslich in m-Amidobenzoësäure über (H., P.). — Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Lange, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°.

3. (β-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H:Br:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung* und *Darstellung.* S. α-m-Brom-o-Nitrobenzoësäure. — Monokline Säulen. Schmelzp.: 139—140° (HÜBNER, PETERMANN). Geht durch Reduktion in o-Amidobenzoësäure über.

Salze: HÜBNER, PHILIPP, OHLY. — $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Krystallisirt auch wasserfrei in asbestartigen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine, grünliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Grofse, monokline Säulen. Schmelzp.: 55°.

4. p-Brom-m-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Brombenzoësäure in rauchender Salpetersäure; beim Oxydiren von p-Brom-m-Nitrotoluol (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 248). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht durch Reduktion in m-Amidobenzoësäure über (RAVEILL, *B.* 10, 1707). — Salze: H., P., O. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3Br(NO_2)O_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 74°.

Dibromnitrobenzoësäuren $C_7H_3Br_2NO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus gewöhnlicher Dibrombenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 223—227°) in rauchender Salpetersäure und Abdampfen der Lösung im Wasserbade. Zur Reinigung bindet man die Säure an Natron und krystallisirt das Natriumsalz um (ANGERSTEIN, *A.* 158, 13). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch Reduktion in Dibromamidobenzoësäure (Schmelzp.: 196°) und dann in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallisirt aus concentrirter Lösung in Blättchen, aus verdünnter, in langen, feinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

2. Säure aus o-Dibrombenzoësäure. Schmelzp.: 162°. Geht bei der Reduktion in Dibrom-o-Amidobenzoësäure (Schmelzp.: 225°) über (SMITH, *B.* 10, 1706).

Jodnitrobenzoësäuren $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3J(NO_2).CO_2H$. 1. m-Jodnitrobenzoësäuren. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure entstehen 3 Jodnitrobenzoësäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze trennt. Die α- und β-Säure gehören der o-Reihe an; die γ-Säure entsteht in kleinster Menge (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324).

α-Säure. Schmelzp.: 235° (vrgl. HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 111). Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, gelbe Blätter. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3J(NO_2)O_2$. Schmelzp.: 84°.

β-Säure. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_3J(NO_2)O_2$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 64°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

γ-Säure. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen.

2. p-Jod-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (GLASSNER, *B.* 8, 562). — Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 210°. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Nadeln.

Amidobenzoësäuren $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.CO_2H$. Die Amidosäuren der aromatischen Reihe können nicht wie jene der Fettreihe durch Behandeln der halogensubstituirten Säuren mit Ammoniak dargestellt werden. Chlor-, Brom- oder Jodbenzoësäure widerstehen der Einwirkung von Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitrosäuren ein bequemes Mittel dar, um Amidosäuren zu bereiten. Letztere sind fest, reichlich in Wasser löslich, verbinden sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure (Abscheidung der Amidosäuren aus Salzen). Sie sind im Allgemeinen viel reaktionsfähiger als die Amidosäuren der Fettreihe. Mit Bromwasser erzeugen sie sofort Bromsubstitutionsprodukte, die durch den Eintritt des Broms an basischen Eigenschaften eingebüfst haben. Beim Glühen mit Baryumoxyd zerfallen sie in CO_2 und Basen $C_nH_{2n-5}N$. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich wie das Anilin und dessen Homologe. Auch gegen andere Körper stimmt das Verhalten der Amidosäuren mit jenem des Anilins überein. So erhält man aus m-Amidobenzoësäure, Jodmethyl und Kali das Jodür $CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe in den Amidosäuren kann auch durch Säureradikale vertreten werden. Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol wird ein Thioharnstoff $(CO_2H.C_6H_4.NH)_2.CS$ gebildet. — Cyan addirt sich direkt an Amidosäuren. Operirt man in wässrigen Lösungen, so lagert sich 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ an (1 Mol.) Amidobenzoësäure an. Verwendet man alkoholische Lösungen, so nehmen die Elemente des Alkohols an der Reaktion Theil.

1. o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure). *Bildung.* Beim Kochen von Indigo mit Kalilauge (FRITZSCHE, *A.* 39, 83). Beim Reduciren von α- oder β-m-Brom-o-Amidobenzoësäure mit Natriumamalgam (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Bei der Reduktion von o-Nitrobenzoësäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 138). Beim Kochen von Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und (1 Mol.) Kali (COHN, *A.* 205, 302). $N.C_8H_4O_2.HO + H_2O = CO_2 + C_7H_7NO_2$. Acetyl-o-Amidobenzoësäure entsteht bei der Oxydation von o-Acettoluid $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$ mit $KMnO_4$ (BEDSON, *Soc.* 37, 752). — *Darstellung.* 1. Man reducirt o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung das Zinn durch

Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und säuert dann mit Essigsäure an. Die meiste Anthranilsäure krystallisirt dann aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Kupferacetat und Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff.

2. Aus Indigo. Man kocht 9—10 Stunden lang 400 g feingeriebenen Indigo mit 4000 g einer starken Kalilauge, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen pulverisirten Braunsteins (LIEBIG, *A.* 39, 91). Die Lösung neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, entfernt das meiste Kaliumsulfat durch Krystallisation und verdunstet die Lösung zur Trockne. Durch Alkohol wird das anthranilsaure Kalium dem Rückstande entzogen, der Alkohol abdestillirt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat gefällt (HÜBNER, PETERMANN). — Blättchen. Beim langsamen Verdunsten entstehen rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *A.* 193, 233). Schmelzp.: 144—145°. Sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung schillert blau und schmeckt süfs. Wird von salpetriger Säure in Salicylsäure übergeführt (GERLAND, *A.* 86, 147). Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in NH_3 und Benzoësäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 148). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (HOFMANN, *A.* 52, 65).

Salze: HÜBNER, PETERMANN; — Verbindungen mit Säuren: KUBEL, *A.* 102, 236. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Feine Nadeln (K.); Schmelzp.: 191° (H., P.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Grofse Prismen. — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (H., P.). Krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$ (H., P.). — Oxalat $(C_7H_7NO_2)_2.C_2H_2O_4$. Schuppen. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Platte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

o-Amidobenzonitril $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1714). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Acetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Acettoluid (BEDSON, *Soc.* 37, 752) oder Methylketol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$ (JACKSON, *B.* 14, 885) mit $KMnO_4$. Aus o-Amidobenzoësäure und Essigsäureanhydrid (JACKSON). — *Darstellung.* Man oxydirt o-Acettoluid mit einer Lösung von (2 Mol.) $KMnO_4$ (10 g im Liter haltend), unter Zusatz von etwas Essigsäure. Die filtrirte Lösung wird mit HCl gefällt (BEDSON). — Lange, flache, rhombische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird von Salzsäure leicht gespalten. Liefert kein Platindoppelsalz. Mit PCl_5 entstehen die Chloride der Mono- und Dichloracetylamidobenzoësäure. — $Pb(C_9H_8NO_3)_2$. Flockiger Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; löslich in Eisessig. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Diacetyl-o-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (BEDSON). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 220°. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_4$. Käsiger Niederschlag.

Chloracetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_8ClNO_3 = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und PCl_5 (JACKSON, *B.* 14, 888). — Warzen.

Dichloracetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = CHCl_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und (2 Mol.) PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (JACKSON). — Gelbliche Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt gegen 173°. Salzsäure spaltet erst bei 160° o-Amidobenzoësäure ab. — $Ag.C_9H_6Cl_2NO_3$. Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

o-Amidobenzoësäure und Brenztraubensäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 340). Beim Zusammenschmelzen beider Körper tritt eine sehr heftige Reaktion ein, unter Entwicklung von CO_2. Man erhält eine gelbe pulvrige Säure $C_{10}H_9NO_4$ (?), die sich nicht in Wasser oder Aether löst. Bei 135° verliert sie Kohlensäure. Das Baryumsalz entspricht der Formel $Ba.C_{10}H_7NO_4$.

Benzoyl-o-Amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzoësäure und Chlorbenzoyl; durch Oxydation von Benzoyl-o-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$ mit einer schwach alkalischen Chamäleonlösung (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_{14}H_{10}NO_3 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ ähneln dem Magnesiumsalz.

2. m-Amidobenzoësäure (Benzaminsäure). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (ZININ, *Berzelius Jahresb.* 26, 450), mit Essigsäure und Eisen (SCHIFF, *A.* 101, 94) oder mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN,

WILBRAND, *A.* 128, 265). Aus Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *A.* 160, 61). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung, in der Wärme, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade. Den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GERLAND, *A.* 91, 188). — Röthliche Krystallwarzen. Schmelzp.: 174° (WIDNMANN, *A.* 193, 231). Spec. Gew. = 1,5105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfs. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol und Aether. Die wässrigen Lösungen der Säure und ihrer Salze bräunen sich rasch an der Luft. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in CO_2, NH_3 und etwas Anilin (GERLAND, *A.* 86, 155). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein, beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung oder beim Behandeln mit Chamäleonlösung wird Benzoësäure gebildet (GERLAND). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Brom erzeugt Tribromamidobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bildet Trinitrooxybenzoësäure. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 180—200° in Toluidin über (ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 471). Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht eine Säure $C_7H_5NO_2$; beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200° entsteht ein Anhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (HARBORDT, *A.* 123, 290).

Salze: CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 322; VOIT, *A.* 99, 102. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Prismen, wenig löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl).SnCl_2$. Krystallblätter (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 265). — $C_7H_7NO_2.HBr$ (C.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Blättchen (GERLAND, *A.* 86, 152). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Schmilzt bei 225° und wasserfrei bei 230° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 263). — $C_7H_7NO_2.H_3PO_4$. *Bildung.* Man erwärmt m-Amidobenzoësäure mit PCl_5 und kocht das Produkt mit Wasser aus. Hierbei geht das Phosphat in Lösung, und eine unlösliche Säure $C_7H_5NO_2$ (?) bleibt zurück (HARBORDT, *A.* 123, 290). — Lange Nadeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

$Na.C_7H_6NO_2$ (bei 100°) (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 269). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (V.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (H., P.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Körniger Niederschlag (FOSTER, *A.* 117, 166). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln (H., P.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (H., P.). — $Ag.\bar{A}$ (CHANCEL, *J.* 1849, 360).

Methylester $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_7H_6NO_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäuremethylester mit Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 419). — Oel, schwerer als Wasser. Verbindet sich mit Säuren (CAHOURS).

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_7H_6NO_2$. Schweres Oel (CHANCEL). — $C_7H_6NO_2.C_2H_5.HCl$ (CAHOURS); — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Dünne Prismen (C.).

m-Amidobenzoësäureanhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure im trocknen Salzsäurestrome auf 200° (HARBORDT, *A.* 123, 289). — Graues Pulver, unlöslich in Wasser, Kalilauge, conc. Salzsäure. Löslich in conc. Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar.

m-Amidobenzoësäureamid $C_7H_8N_2O + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt eine siedend heifse wässrige Lösung von m-Nitrobenzamid mit wässrigem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1849, 358). — Grofse, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 142). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Ammoniak und m-Amidobenzoësäure. Einsäurige Base.

Salze: CHANCEL. — $C_7H_8N_2O.HCl$. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_8N_2O.HNO_3$. Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser. — $C_7H_8N_2O.AgNO_3$. Nadeln.

m-Amidobenzanilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Einsäurige Base. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

m-Amidobenzonitril $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzonitril mit Salzsäure und Zink (HOFMANN, *B.* 1, 196) oder mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1321). Bei der Destillation von m-Amidobenzoësäurecyanid $C_7H_7NO_2.(CN)_2$ (GRIESS, *B.* 1, 191). Beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure mit ($^1/_4$ Thle.) $P_2O_5.C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6N_2 + CO_2 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 8, 861) (Darstellung von Amidobenzonitril). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 53—54° (GR.). Destillirt unzersetzt bei 288—290° (H.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Einsäurige Base. — $C_7H_6N_2.HCl$. Sehr lösliche Prismen. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_7H_6N_2.AgNO_3$. Blättchen (GRIESS, *B.* 1, 192).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_4(NH_2).CN.H_2S = C_6H_4(NH_2).CS.NH_2$ s. Amidothiobenzamid.

Alkylderivate der m-Amidobenzoësäure.

Methylamidobenzoësäure $C_8H_9NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Kochen von α-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$ mit concentrirtem Barytwasser. $C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_8H_9NO_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) (GRIESS, *B.* 8, 325). — Warzenförmig vereinigte Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit einen Niederschlag von Nitrosomethylamidobenzoësäure $C_6H_4(N.CH_3.NO).CO_2H$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Sechsseitige Blättchen.

Dimethylamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Dimethylamidobenzoësäuremethylester entsteht beim Erhitzen des isomeren Trimethylbenzbetaïn bis zum Schmelzen. $C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ (GRIESS, *B.* 6, 587). Die freie Dimethylamidobenzoësäure erhält man durch Kochen des Methylesters mit starken Säuren oder mit alkoholischem Kali. — Sie krystallisirt in mattglänzenden, selbst in heißem Wasser nur wenig löslichen Nadeln. Schmelzp.: 151°.

Methylester $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_9H_{10}NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 270°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Säuren. — $(C_9H_{10}NO_2.CH_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{10}NO_2.CH_3.H_2SO_4$. Sehr kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Trimethylamidobenzoësäure $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$ existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur das Anhydrid derselben: Trimethylbenzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO\ —}\rangle O$. — Das Jodür $C_{10}H_{14}NO_2.J$ entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von m-Amidobenzoësäure mit Holzgeist, (3 Mol.) Kalilauge und (3 Mol.) Jodmethyl (GRIESS, *B.* 6, 586). Man destillirt den Holzgeist ab, übersättigt den Rückstand mit Jodwasserstoff und zerlegt das sich ausscheidende Jodür mit Bleioxydhydrat. — Trimethylbenzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O$ krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 105° das Krystallwasser verlieren. Es schmeckt bitter, reagirt neutral und zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Schmelzen über in den isomeren Dimethylamidobenzoësäuremethylester. — $C_{10}H_{13}NO_2.HJ + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Kleine, kurze Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $(C_{10}H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Aethylamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Entsteht, neben Diäthylamidobenzoësäure, bei 2stündigem Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Alkohol, Aetzkali und Jodäthyl. Man bindet das Produkt an Salzsäure und erhält durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure zunächst salzsaure Monoäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 1038). — Aethylamidobenzoësäure krystallisirt in kleinen Säulen oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer. Fast geschmacklos. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, fast unlöslich in kalter Salzsäure. — $Ba(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Nitrosoäthylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = N(NO.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung*. Man versetzt eine mäßig concentrirte, wässrige Lösung von salzsaurer Aethylamidobenzoësäure mit Kaliumnitrit (GRIESS). — Gelblichweiße, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Reagirt stark sauer. — $Ag.C_9H_9N_2O_3$. Weißgelbe, sechsseitige Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Diäthylamidobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 + 2H_2O = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung*. S. Aethylamidobenzoësäure. — Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 90°. Destillirt unzersetzt. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Glasglänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $Ba(C_{11}H_{14}NO_2)_2 + 10H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Diallylamidobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Behandeln von m-Amidobenzoësäure mit Jodallyl und Kali entsteht nur Diallylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 1041). — Blättchen. Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Große Prismen, sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

Säurederivate der m-Amidobenzoësäure.

Acetamidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Essigsäure auf 160° oder von amidobenzoësaurem Zink

mit Acetylchlorid auf 100° (FOSTER, *A.* 117, 165). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 220—230°. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Essigsäure und Amidobenzoësäure. Ebenso beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroderivate. — $Na.C_9H_8NO_3$ (bei 120°). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Succinamidobenzoësäure $C_{11}H_9NO_4 = N(C_4H_4O_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Succindiamidobenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von m-Amidobenzoësäure mit Bernsteinsäure bei 200°. Durch kochenden Alkohol (von 45%) wird die Succinamidobenzoësäure dem Gemenge entzogen (MURETOW, *Ж.* 4, 295). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas, in die absolut-alkoholische Lösung, in Bernsteinsäureester und Amidobenzoësäure. Leitet man aber HCl in eine Lösung der Säure in gewöhnlichem Alkohol, so tritt Spaltung in Bernsteinsäure und Succindiamidobenzoësäure ein. — $Ba(C_{11}H_8NO_4)_2 + 2H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Oxysuccinamidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(CO.C_2H_4.CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinamidobenzoësäure mit Wasser oder schneller mit Baryt oder Ammoniak (MURETOW). — Blättchen. Schmelzp.: 230°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_9NO_5 + 1^1/_2H_2O$. Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und hält dann nur $^1/_2H_2O$.

Succindiamidobenzoësäure $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_4H_4O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Bernsteinsäure auf 200° entstehen Succinamido- und Succindiamidobenzoësäure, beim Erhitzen von Succinamidobenzoësäure mit Amidobenzoësäure auf 200° aber nur Succindiamidobenzoësäure (MURETOW). Man löst die Säure in Barytwasser, in der Kälte, fällt mit CO_2 und versetzt die kochendheiße Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch aus Succinamidobenzoësäure beim Behandeln mit gewöhnlichem Alkohol und Salzsäuregas. $2C_{11}H_9NO_4 + 2H_2O = C_{18}H_{16}N_2O_6 + C_4H_6O_4$. — Krystallpulver. Fällt aus kalter Lösung amorph nieder. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien. Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure und Amidobenzoësäure. Alkoholische Salzsäure ist ohne Wirkung. — $Ca.C_{18}H_{14}N_2O_6 + 7H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 492 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

m-Amidobenzoësäure und Aldehyde.

Furfuramidobenzoësäure $C_{12}H_{11}NO_4 = C_7H_7NO_2.C_5H_4O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer verdünnten wässrigen Lösung von Amidobenzoësäure mit Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 364). — Rothes, sammetartiges Pulver. Löslich in Weingeist mit fuchsinrother Farbe. Indifferent. Löst sich in freien und kohlensauren Alkalien. Wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert.

3. p-Amidobenzoësäure (Amidodracylsäure). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (FISCHER, *A.* 127, 142) oder besser mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 264). — Röthliche oder gelbe Krystallbüschel. Schmelzp.: 186—187° (B., W.; WIDNMANN, *A.* 193, 234). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Bromwasser Dibrom-p-Amidobenzoësäure, während m-Amidobenzoësäure, unter diesen Umständen, ein Tribromderivat liefert. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Längliche Blätter oder Säulen (B., W.). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4$. Krystallbüschel wenig löslich in kaltem Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 16). — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $C_7H_6NO_2.PbC_2H_3O_2$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer wässrigen Lösung von p-Amidobenzoësäure mit Bleiacetat ausfällt (Charakteristische Reaction auf p-Amidobenzoësäure) (LADENBURG, *B.* 6, 130). — Das Kupfersalz ist ein dunkelgrüner, körniger Niederschlag (B., G.).

p-**Amidobenzamid** $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzamid und Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 144). — Große hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. In Wasser viel weniger löslich als m-Amidobenzamid.

p-**Amidobenzonitril** $NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, *A.* 149, 302) oder mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1322). Bei der Destillation von p-Uramidobenzoësäure mit P_2O_5 (GRIESS, *B.* 8, 861). — Nadeln. Schmelzp.: 74° (ENGLER), 86° (GRIESS), 110° (FRICKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. Destillirt nicht ganz unzersetzt. — $C_7H_6N_2.HCl$. Blättrige Krystalle (E.). — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln (E.).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_7H_8N_2.H_2S = C_6H_4(NH_2).CS.NH_2$ — s. Amidothiobenzamid.

Alkylderivate der p-Amidobenzoësäure.

Dimethyl-p-Amidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Amidobenzoësäure mit (3 Mol.) Aetzkali, (2 Mol.) Jodmethyl und Holzgeist (MICHLER, *B.* 9, 401). — Breite, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Löslich in Kali und Salzsäure, aber unlöslich in Essigsäure.

Chlorid $C_9H_{10}NOCl = N(CH_3)_2.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd auf 50° (MICHLER). — Zerfällt mit Wasser in HCl und Dimethylamidobenzoësäure.

Diäthyl-p-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure mit Aetzkali, Jodäthyl und Alkohol; das Chlorid der Säure $C_{11}H_{14}NO.Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1912). — Kleine gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Essigsäure. — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $Ag.C_{11}H_{14}NO_2$.

Aethoxyl-p-Amidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_3 = NH(OC_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure und Aethylenoxyd bei 50° (LADENBURG, *B.* 6, 130). $C_7H_7NO_2 + C_2H_4O = C_9H_{11}NO_3$. — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem, verdünntem Alkohol. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Oxäthenanilin $C_8H_{11}NO$. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. Tafeln und Prismen.

Säurederivate der p-Amidobenzoësäure.

Acet-p-Amidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Acettoluid $CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit Kaliumpermanganat (HOFMANN, *B.* 9, 1302). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und p-Amidobenzoësäure. — Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(C_4H_4O_2.OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylsuccinimid $CH_3.C_6H_4.N(C_4H_4O_2)$ mit (6 Mol.) Kaliumpermanganat, in verdünnter, wässriger Lösung (MICHAEL, *B.* 8, 577). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Bernsteinsäure und p-Amidobenzoësäure. — Das Baryumsalz krystallisirt in Blättchen. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_5$. Flockiger Niederschlag.

Benzoyl-p-Amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Benzoyl-p-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$ (BRÜCKNER, *A.* 205, 127). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von überschüssiger Chromsäure (und Essigsäure) total verbrannt. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150—170° in Benzoësäure und p-Amidobenzoësäure. — Die Salze: $Ca(C_{14}H_{10}NO_3)_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ sind unlösliche Niederschläge. — Das schwer lösliche Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen.

Kohlensäurederivate der Amidobenzoësäuren.

Benzoylenharnstoff $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH.CO\\CO.NH\end{matrix}\right.$ — s. S. 1127.

m-Amidobenzoylharnstoff $C_8H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrobenzoylharnstoff mit wässrigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 8, 222). — Nadeln (aus Wasser). Verwandelt sich bei 200°, unter Ammoniakentwicklung, in eine neutrale, unlösliche Substanz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, fast gar nicht in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Baryt zunächst in NH_3 und Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ und dann in CO_2, NH_3 und Amidobenzoësäure. Einsäurige Base. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Giebt mit Quecksilberchlorid eine weifse Fällung. — $C_8H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Harnstoffbenzoësäure (Carboxamidobenzoësäure) $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. 1. m-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ auf 200° oder bei wiederholtem Eindampfen der wässrigen Lösung ihres Baryumsalzes (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. Beim Digeriren von Thioharnstoffbenzoësäure $CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Wasser und Quecksilberoxyd (RATHKE,

SCHÄFER, *A.* 169, 103). Nach GRIESS (*A.* 172, 169) erfolgt die Entschwefelung durch HgO nur bei Gegenwart von Kali oder Soda. — Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). $3C_{10}H_{11}NO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_{12}H_{15}NO_4$ (Urethanbenzoëester) $+ C_2H_5(OH) + CO_2$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether (GRIESS, *Z.* 1868, 390). — $Ba{:}C_{15}H_{10}N_2O_5 + 3H_2O$. Wird aus der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure, auf Zusatz von $BaCl_2$, in Blättchen gefällt (GRIESS, *A.* 172, 170; MENSCHUTKIN, *A.* 153, 94). — Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher, flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{20}N_2O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_{10}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Destilliren oder längerem Schmelzen von Uramidobenzoësäureester. $2C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 294). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160,5° (WACHENDORFF); 162° (GRIESS). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

2. p-Säure. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 370). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5$. Körner.

Urethanbenzoësäure (Oxäthylcarboxamidobenzoësäure) $C_{10}H_{11}NO_4 = NH.(CO_2.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure (s. S. 1128) in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 9, 796). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{11}NO_4$. Aus m-Amidobenzoësäure und Chlorameisensäureester (GRIESS). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heißem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt wenige Grade über den Schmelzpunkt in CO_2, Alkohol, Urethanbenzoësäureester und Harnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in m-Amidobenzoësäure, Harnstoff und Alkohol, und beim Kochen mit Baryt in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_2H_5.C_{10}H_{10}NO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF). — Dünne Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von CO_2 und Alkohol). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Amidobenzoësäureester, ebenso mit Anilin in Amidobenzoësäureester und Diphenylharnstoff.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_{10}NO_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) bei 100° (WACHENDORFF). — Platte Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer selbst in heißem Benzol. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Lässt sich in Ammoniak und Urethanbenzoësäure spalten.

Oxybenzoylthioharnstoff $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Abdampfen einer mit Rhodankalium versetzten, wässrigen Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure (ARZRUNI, *B.* 4, 406). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. Die heiße, wässrige Lösung giebt mit $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ Niederschläge. Durch Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird Oxybenzoylthioharnstoff leicht entschwefelt.

Phenyloxybenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylsenföl und Amidobenzoësäure (MERZ, WEITH, *B.* 3, 244). Aus Senfölbenzoësäure und Anilin (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 106). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (R., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol, Aether. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Säuren fällbar. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Schwefelsilber.

Thioharnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2SO_4 = CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit CS_2 und Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* 3, 812). $2C_7H_7NO_2 + CS_2 = C_{15}H_{12}N_2SO_4 + H_2S$. Entsteht, neben Senfölbenzoësäure, beim Erwärmen von Amidobenzoësäure mit $CSCl_2$ auf 100° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 101). Aus Thioharnstoff und Amidobenzoësäure bei 130° (R., SCH.). — Feine Nadeln (aus heißem, verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich unter H_2S-Entwickelung oberhalb 300°. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Geht beim Digeriren mit Kali und Quecksilberoxyd über in Harnstoffbenzoësäure; mit HgO und Ammoniak entsteht Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2SO_4$ (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

Senfölbenzoësäure $C_8H_5NSO_2 = CS.N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Amidobenzoë-

säure und $CSCl_2$ bei 140° (RATHKE, SCHÄFER, 169, 103). Beim Kochen von Thioharnstoffbenzoësäure mit Salzsäure (R., SCH.). $CS(NH.C_7H_5O_2)_2 = C_8H_5NSO_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zersetzt sich oberhalb 310°. Geht beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd über in das Cyanat: $CON.C_6H_4(CO_2H)$ (?). Alkalische Bleilösung scheidet sofort Schwefelblei aus. Verbindet sich mit Anilin zu Phenyloxybenzoylthioharnstoff.

Cyanderivate der Amidobenzoësäuren.

1. o-Amidobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyangas in eine wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure entsteht Dicyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN = C_9H_5N_3O + H_2O$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung der Amidosäure erhält man Aethoxylcyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN + C_2H_5(OH) = C_{10}H_{10}N_2O_2 + CNH + H_2O$.

Dicyanamidobenzoyl $C_9H_5N_3O = C_6H_4\left\langle{NH.C.CN \atop CO.N}\right.$. *Darstellung.* Man leitet Cyan in eine kalte, concentrirte, wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure und krystallisirt den nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 11, 1986). — Kleine, gelbliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem und in heißem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Reagirt sauer, verbindet sich mit Basen. Wird von Mineralsäuren nicht verändert, leicht aber durch Ammoniak oder Barytwasser.

Aethoxylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle{NH.C.OC_2H_5 \atop CO.N}\right.$. *Darstellung.* Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure bleibt 8 Tage lang stehen und wird dann bei gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit verd. Ammoniumcarbonat und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 2, 415). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Benzoylenharnstoff $C_7H_6N_2O_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° tritt Spaltung im Alkohol und o-Benzkreatinin $C_8H_7N_3O$ ein.

Benzoylenharnstoff $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\left\langle{NH.CO \atop CO.NH}\right.$. Beim Kochen von Aethoxylcyanamidobenzol mit Salzsäure: $C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_8H_6N_2O_2$. Beim Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff. $C_7H_7NO_2 + CH_4N_2O = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 2, 416). — Schmale Blättchen. Schmilzt über 350°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in kaustischen Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Reagirt neutral. Giebt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag.

Nitrobenzoylenharnstoff $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ entsteht beim Behandeln von Benzoylenharnstoff mit rauchender Salpetersäure. Er krystallisirt in honiggelben Prismen und geht durch Reduktion in **Amidobenzoylenharnstoff** $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ über. Letzterer bildet schwer lösliche Nadeln und verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen Salzen.

o-Benzkreatinin (Benzoylenguanidin) $C_8H_7N_3O = C_6H_4\left\langle{NH.C:NH \atop CO.NH}\right.$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (GRIESS). Durch Zusammenbringen von Anthranilsäure mit Cyanamid (GRIESS, *B.* 13, 977). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Einsäurige Base. — Das charakteristische salpetersaure Salz krystallisirt in schmalen Blättchen und löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. — $(C_8H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$.

α-Methyl-o-Benzkreatinin $C_9H_9N_3O = C_6H_4\left\langle{N(CH_3).C(NH) \atop CO \quad . \quad NH}\right.$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Zusammenstehen einer stark alkalischen Lösung von o-Benzkreatinin mit Jodmethyl und Holzgeist (GRIESS, *B.* 13, 978). — Nadeln. Reagirt neutral. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — $C_9H_9N_3O.HCl + H_2O$. Schmale Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in hellgelben Nadeln oder kleinen Prismen.

β-Methyl-o-Benzkreatinin $C_9H_9N_3O + H_2O = C_6H_4\left\langle{NH.C(NH) \atop CO.N(CH_3)}\right. + H_2O$. *Bil-*

dung. Beim Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl (S. 1127) mit wässrigem Methylamin auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 979). — Nadeln. Gleicht im Allgemeinen dem α-Methyl-o-Benzkreatinin, löst sich aber sehr leicht in Barytwasser und kalter Kalilauge (das α-Derivat ist in diesen Flüssigkeiten unlöslich). — $C_9H_9N_3O.HCl$. Kleine Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Wird durch reines Wasser zersetzt (Unterschied vom salzsaurem Salz des α-Benzkreatinins). — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen oder Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser.

2. m-Amidobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyan in eine wässrige Lösung von m-Amidobenzoësäure werden zwei isomere Körper $C_7H_7NO_2(CN)_2$ gefällt, Amidobenzoësäurepercyanid und Cyancarbimidoamidobenzoësäure. Leitet man Cyan in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure, so entstehen drei Körper: Amidobenzoësäurepercyanid, Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ und Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3$. — Die Derivate der m-Amidobenzoësäure: das Percyanid $C_7H_7NO_2(CN)_2$ und die Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure unterscheiden sich von den analogen Derivaten der o-Amidobenzoësäure: Dicyanamidobenzoyl $C_9H_5N_3O$ und Aethoxylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2$ nur durch 1 Mol. Wasser. Bei der Bildung der Derivate der o-Amidobenzoësäure ist, wie häufig in der Orthoreihe, Condensation und Abscheidung von Wasser eingetreten.

Amidobenzoësäurepercyanid $C_9H_7N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH_2(CN)_2$. *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung von Cyan auf eine wässrige Lösung von Amidobenzoësäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur die Cyancarbimidamidobenzoësäure auszieht (GRIESS, *B.* 11, 1985). — Gelb, krystallinisch, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen (GRIESS, LEIBIUS, *A.* 113, 332). Zerfällt bei der Destillation in Wasser, CO_2, NH_3, $NH_4.CN$ und m-Amidobenzonitril (GRIESS, *B.* 1, 191; HOFMANN, *B.* 1, 194). Liefert beim Kochen mit conc. Kalilauge Benzkreatinin $C_8H_9N_3O_2$ (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703), daneben werden etwas Oxalsäure und Amidobenzoësäure gebildet. $C_7H_7NO_2(CN)_2 + 4H_2O = C_7H_7NO_2 + C_2H_2O_4 + 2NH_3$. Eine gleiche Zerlegung, wie durch Kalilauge, erleidet das Percyanid auch durch Salzsäure (GRIESS, *B.* 1, 194; *Z.* 1866, 35; *Z.* 1867, 535).

Cyancarbimidamidobenzoësäure $C_9H_7N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN$ *Darstellung.* Siehe Amidobenzoësäurepercyanid. — Elliptische Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt. Leicht und unzersetzt löslich in kochendem Alkohol. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

Carbimidamidobenzoësäure (Guanidodibenzoësäure) $C_{15}H_{13}N_3O_4 = NH.C(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure scheidet sich das gelbe Amidobenzoësäurepercyanid sofort aus. Bleibt das Filtrat einige Wochen stehen, so entsteht ein neuer, farbloser Niederschlag, den man mit Wasser auskocht. Hierbei geht nur Carbimidamidobenzoësäure in Lösung. Man reinigt sie durch Lösen in heifser, verdünnter Salzsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure (GRIESS, *Z.* 1867, 534). Entsteht auch beim Behandeln von Thioharnstoffbenzoësäure mit Quecksilberoxyd und Ammoniak (GRIESS, *A.* 172, 172). $C_{15}H_{12}N_2O_4S + NH_3 = C_{15}H_{13}N_3O_4 + H_2S$.

Wird aus alkalischer Lösung durch Essigsäure amorph gefällt. Der Niederschlag wandelt sich bald in Nadeln um. Leicht löslich in heifser, verdünnter Salzsäure. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ba(C_{15}H_{12}N_3O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $(C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).OC_2H_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Siehe Carbimidamidobenzoësäure. $C_7H_7NO_2 + C_2H_6O + 2CN = C_{10}H_{12}N_2O_3 + HCN$. — Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Aether. Hält $1\frac{1}{2}H_2O$, die beim Trocknen, im Vacuum über Schwefelsäure, entweichen (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 296). Geht beim vorsichtigen Schmelzen über in den isomeren Uramidobenzoësäureester; bei längerem Schmelzen entsteht Carboxamidobenzoësäureester $C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Löst sich leicht in kalten, verdünnten Säuren oder Alkalien, zerfällt aber beim Erwärmen damit in Alkohol und Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$. Mit salpetriger Säure entsteht Urethanbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4$.

Benzkreatin $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = NH_2.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidobenzoësäurepercyanid mit mäfsig starker Kalilauge (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = CO + C_8H_9N_3O_2$. Bildet sich bei längerem Stehen einer mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung von Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 575). $C_7H_7NO_2 + CN.NH_2 = C_8H_9N_3O_2$. Bei mehr-

wöchentlichem Stehen eines Gemenges von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure mit conc. Ammoniak (GRIESS, *B.* 8, 323). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + NH_3 = C_8H_9N_3O_2 + C_2H_5.OH$. — Dünne vierseitige Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Uramidobenzoësäure, Amidobenzoësäure, Harnstoff und $NH_3.C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2$. — $C_8H_9N_3O_2.HCl$. Rechtwinklige Täfelchen, sehr leicht löslich in heißem Waser, schwer in kaltem. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

α-Methylbenzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = NH_2.C(NH).N(CH_3).C_6H_4.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Ein Gemenge von Benzkreatin, sehr concentrirter Kalilauge, Jodmethyl und Holzgeist bleibt einige Tage in der Kälte stehen (GRIESS, *B.* 8, 324). — Kleine, nadelförmige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Methylamidobenzoësäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl + H_2O$. Rhombische Blättchen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2HO$.

β-Methylbenzkreatin $NH(CH_3).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure und conc. wässriger Methylaminlösung, in der Kälte (GRIESS, *B.* 8, 325). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Amidobenzoësäure, CO_2 und Methylamin. — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl$. Säulen oder Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

Uramidobenzoësäuren $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Uramidobenzoësäure. *Bildung.* Aus salzsaurer o-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Entsteht nicht wie die p- oder m-Säure beim Schmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (s. Benzoylenharnstoff). — Giebt beim Nitriren nur eine Dinitrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). Dieselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und Nitroamidobenzoësäure.

2. m-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochendheißen, wässrigen Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure mit Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 84). $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2KCNO = K_2SO_4 + 2C_8H_8NO_3$. Beim Behandeln von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure mit Salzsäure. $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_5(OH)$ (GRIESS, *Z.* 1866, 35; 1867, 535; 1868, 389). Beim Eintragen von Amidobenzoësäure in geschmolzenen Harnstoff. $C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3$ (GRIESS, *B.* 2, 47). — *Darstellung.* Man versetzt eine kalte wässrige Lösung von salzsaurer Amidobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Thierkohle (MENSCHUTKIN). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 98,5 Thln. Wasser von 100° (M.). Etwas löslicher in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 200°) in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäure (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. — Verliert das Krystallwasser nicht über Schwfelsäure, aber bei 100°. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in CO_2 und Amidobenzonitril. $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CN + CO_2 + H_2O$. Spaltet sich beim Kochen mit Kalilauge in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_8H_7N_2O_3 + H_2O$. — K.Ā (Ueber Schwefelsäure getrocknet). — $Ca.Ā_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus der freien Säure und $CaCO_3$. — Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Leicht löslich in Wasser. — Das Barynmsalz ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Gummi. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Niederschlag, löslich in siedendem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser (charakteristisch). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; wird unter Wasser krystallinisch.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5.C_8H_7N_2O_3$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Amidobenzoësäureester mit Harnstoff oder bequemer beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Amidobenzoësäureester mit Kaliumcyanat. Bei vorsichtigem Schmelzen von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure. $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 293). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Zerfällt bei längerem Schmelzen, oder rascher bei der trocknen Destillation, in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäureester.

Amid $C_8H_7N_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidobenzamid und Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN). — Schuppen und Tafeln (aus Wasser). In kaltem Wasser oder Weingeist schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser. Schmilzt unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Baryt in NH_3 und Uramidobenzoësäure.

Aethyluramidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit Aethylcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 454). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird von

kochender, concentrirter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge. — $Ba(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich. — Ag.Ā. Schmale Blättchen.

Nitrouramidobenzoësäuren $C_8H_7N_3O_5 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen der 3 isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren mit verdünntem Ammoniak entstehen 3 isomere Nitrouramidobenzoësäuren (GRIESS, *B.* 5, 193). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$. Man versetzt die heifse Lösung mit $BaCl_2$ und erhält zunächst das Baryumsalz der β-Säure. Das Filtrat davon liefert beim Concentriren das α-Salz; in den letzten Laugen ist das γ-Salz enthalten.

α-Nitrouramidobenzoësäure. Hellgelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Amidouramidobenzoësäure über.

β-Nitrouramidobenzoësäure. Sehr feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure in β-Amidouramidobenzoësäure übergeführt.

Das Baryumsalz bildet gelbe, nadelförmige Krystalle.

γ-Nitrouramidobenzoësäure. Kleine, gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und Nitroamidobenzoësäure. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2$. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in γ-Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$ über.

Dinitrouramidobenzoësäuren $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Lösen von Uramidobenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure, welche durch Aufkochen von salpetriger Säure befreit ist, entstehen drei Dinitrouramidobenzoësäuren, deren Trennung nicht gelingt. Rein erhält man diese Säuren durch Auflösen der drei Mononitrouramidobenzoësäuren in rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 197). — Die drei Dinitrouramidobenzoësäuren zerfallen beim Kochen mit Wasser in CO_2, N_2O und Nitroamidobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + CO_2 + N_2O$. Beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser zerfallen sie in Salpetersäure und (drei) Nitrouramidobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$.

α-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweifse Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

β-Dinitrouramidobenzoësäure. Gleicht sehr der α-Säure; scheint in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. Das Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

γ-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweifse Blättchen oder Nadeln. Das Baryumsalz ist etwas leichter löslich als jene der α- oder β-Säure und scheidet sich in langen, feinen, gelben Nadeln aus.

Amidouramidobenzoësäuren $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

α-Säure. *Bildung.* Aus α-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 195). — Weifsgraue Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol. — $C_8H_9N_3O_3.HCl$. Blättchen, sehr schwer löslich selbst in sehr verdünnter Salzsäure. — $Ag.C_8H_8N_3O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

β-Säure. *Bildung.* Aus β-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. — Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in NH_3 und Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_7(NH_2)N_2O_3 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3$.

Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$. β-Säure. *Bildung.* Siehe β-Amidouramidobenzoësäure. — Krystallisirt in kleinen, körnigen Krystallen. Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. — Das charakteristische Ammoniaksalz bildet schwer lösliche, lange Nadeln. — Aus seiner mit $BaCl_2$ versetzten Lösung krystallisirt das Baryumsalz $Ba(C_8H_5N_2O_3)_2 + 4H_2O$ in Nadeln.

γ-Säure. γ-Nitrouramidobenzoësäure geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sofort in eine Säure $C_8H_6N_2O_3$ über. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + 6H = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O$. — Die Säure bildet mikroskopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind.

Thiouramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Versetzt man eine wässrige Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure mit Rhodankalium, so scheidet sich K_2SO_4 aus, und in Lösung geht die leicht in Wasser und Alkohol lösliche

Rhodanamidobenzoësäure $C_7H_7NO_2.SCNH$. Durch wiederholtes Lösen und Abdampfen geht Letztere in die isomere Thiouramidobenzoësäure über (ARZRUNI, *B.* 4, 407). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Fast unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (Unterschied von Rhodanamidobenzoësäure). Die heifse wässrige Lösung wird durch $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$ u. s. w. gefällt. Silberoxyd und Quecksilberoxyd entziehen der Thiouramidobenzoësäure den Schwefel.

3. p-Uramidobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben p-Harnstoffbenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff oder aus salzsaurer p-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 369). — Längliche Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, viel leichter in heifsem Alkohol. — $Ba(C_8H_7N_2O_3)_2$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Dinitro-p-Uramidobenzoësäure $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Uramidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure entsteht nur eine Dinitrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 855). — Kleine, weifsgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Stickoxydul und Nitro-p-Amidobenzoësäure.

Diamidobenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Die Diamidobenzoësäuren entstehen durch Reduktion der Nitroamidobenzoësäuren oder der Dinitrobenzoësäuren. Sie sind meist in Wasser leicht löslich, verbinden sich mit Säuren und mit Basen. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$.

1. (v-)o-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199). — Lange Nadeln. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt mit salpetriger Säure eine Azosäure $C_7H_5N_3O_2$. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Säulen, sehr schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung des Salzes einen braunrothen Niederschlag, eine besondere Säure darstellend.

2. (a-)o-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Reduciren von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199), von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 57; GRIESS, *B.* 5, 856). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—211°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt mit salpetriger Säure eine Azosäure $C_7H_5N_3O_2$. — $C_7H_8N_2O_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (S.). — $(C_7H_8N_2O_2).H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

3. (s-)m-Diamidobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 + H_2O$ ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (VOIT, *A.* 99, 106) oder mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). — *Darstellung.* Dinitrobenzoësäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach $(NH_4)_2S$ verschwunden ist. Man filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure (GRIESS, *A.* 154, 326). — Lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schmilzt gegen 240°. Nicht unzersetzt flüchtig. 1000 Thle. Wasser von 8° lösen 11 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol oder Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen. — Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213). Eine sehr verdünnte, wässrige Lösung von Diamidobenzoësäure färbt sich auf Zusatz von salpetriger Säure gelb. (Sehr empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; colorimetrische Bestimmung derselben) (GRIESS).

Salze: GRIESS. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Säulen oder Spiefse. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_7H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (VOIT); — $(C_7H_8N_2O_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (?) (VOIT). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen. 1 Thl. löst sich in 95 Thln. Wasser von 11°; noch schwerer löslich in Alkohol (G.).

Amid $C_7H_9N_3O = (NH_2)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden, wässrigen Lösung von Dinitrobenzamid mit Schwefelammonium (MURETOW, *Z.* 1870, 642). — Grofse, vierseitige, bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Diacetyldiamidobenzamid $C_{11}H_{13}N_3O_3 + 2H_2O = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Diamidobenzamid und Essigsäureanhydrid (MURETOW). — Lange, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt weit über 265°.

Hexamethyldiamidobenzoësäure $[N(CH_3)_3.OH]_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das

Jodid $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2$ bildet sich, wenn ein Gemenge von (1 Thl.) Diamidobenzoësäure, (10 Thln.) Holzgeist, (1 Mol.) Aetzkali und (6 Mol.) Jodmethyl 24 Stunden lang sich selbt überlassen bleibt. Die freiwerdende Säure ist durch fortwährendes Neutralisiren mit Kalilauge abzustumpfen. Man filtrirt, destillirt den Holzgeist ab und versetzt den Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Das auskrystallisirte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 39). — Die freie Hexamethyldiamidobenzoësäure wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten. Sie krystallisirt in sehr hygroskopischen Blättchen und ist so stark alkalisch wie Aetzkali. Sie fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2 + 4H_2O$. Kleine sechsseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder in kochendem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.CO_3 + 3H_2O$. Alkalisch reagirende Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser.

Diureïdbenzoësäure $C_9H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diamidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_8N_2O_2 + 2CH_4N_2O = C_9H_{10}N_4O_4 + 2NH_3$. — Kleine, körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_9N_4O_4)_2$ (bei 130°). Warzen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

4. (a-)m-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:2:4$). Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp.: 179°) mit Zinn und Salzsäure entsteht keine (a-)m-Diamidobenzoësäure, weil dieselbe im Momente der Bildung sofort zerlegt wird in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, *B.* 7, 149).

5. p-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 199). — Sehr kleine Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und p-Phenylendiamin. Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure einen basischen Körper $C_{14}H_{18}N_6O_4$ (?). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Sehr schwer lösliche Nadeln.

Amidodiäthylamidobenzoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Man nitrirt m-Diäthylamidobenzoësäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$ und behandelt das Produkt mit Zinn und Salzsäure. Azobenzol-m-Diäthylamidobenzoësäure zerfällt bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium in Anilin und Amidodiäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO_2H + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_{11}H_{16}N_2O_2$. — Graugefärbte Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Es ist noch unentschieden von welcher Diamidobenzoësäure der Körper sich ableitet.

Triamidobenzoësäure $C_7H_9N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O = (NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$ ($CO_2H:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *A.* 163, 12). — Feine Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Triamidobenzol. Verbindet sich mit Basen und mit (2 Mol.) Säuren. Das Krystallwasser ($\frac{1}{2}H_2O$) entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Setzt man zu der Lösung der Säure in conc. Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht. — $Ca(C_7H_8N_3O_2)_2$. Braune, krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellbraune Krystallaggregate. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl$. Silbergraue Krystallnadeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl.2SnCl_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N_3O_2.2HNO_3$. Braune Schuppen. — $C_7H_9N_3O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Dünne, hellbräunliche Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Chloramidobenzoësäuren $C_7H_6ClNO_2 = NH_2.C_6H_3Cl.CO_2H$.

1. m-Chlor-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 136°) mit Schwefelammonium (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 111) oder mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Lange, sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 148°. Wird von salpetriger Säure in Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ übergeführt.

Salze: HÜBNER, CUNZE. — $K.C_7H_5ClNO_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{4}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_5ClNO_2$. Krystalle. Schmelzp.: 282°.

2. o-Chlor-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 264). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Amidobenzoësäure über. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

3. m-Chlor-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Chlor-m-Nitrobenzoësäure

(Schmelzp.: 147°) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *B.* 10, 1703). — Nadeln. Schmelzp.: 215—216°. Wird von Aethylnitrit in m-Chlorbenzoësäure übergeführt.

4. p-Chlor-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Chlor-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem. Wird von Natriumamalgam in m-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Sehr kleine, grüne Krystalle, in Wasser sehr schwer löslich.

Trichloramidobenzoësäure $C_7H_4Cl_3NO_2 = NH_2.C_6HCl_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichlornitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Feine kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210°. In kochendem Wasser schwer löslich. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_7H_3Cl_3NO_2)_2 + 3H_2O$. Kurze, flache Säulen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Bromamidobenzoësäuren $C_7H_6BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.CO_2H$.

1. (α-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:Br = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von (α-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 134). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172° (H., P.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht bei anhaltendem Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder schneller durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über. — $Ba(C_7H_5BrNO_2)_2 + H_2O$. Warzenförmig vereinigte, leicht lösliche Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

2. (β-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:Br:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* (β-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure wird von Schwefelammonium in Amidothioxybenzoësäure $C_7H_4(NH_2)(SH)O_2$ übergeführt, mit Zinn und Salzsäure entsteht aber (β-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 241). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam oder auch durch anhaltendes Behandeln mit Zinn und Salzsäure in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr lösliche kleine Nadeln. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Acetylbromamidobenzoësäure $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und Bromwasser (JACKSON, *B.* 14, 886). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 214—215°.

3. o-Brom-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Brom-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig (Schmelzp.: 177°) (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 180° (SMITH, *B.* 10, 1706).

4. p-Brom-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 199°) (BURGHARD, *B.* 8, 558; RAVEILL, *B.* 10, 1707). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220—221°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam über in m-Amidobenzoësäure. — $Pb.\bar{A}_2$ Kaum löslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ — $\bar{A}.HCl$. — $\bar{A}.HNO_3$. — $\bar{A}.H_2SO_4$.

Dibromamidobenzoësäuren $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$.

1. Dibrom-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrodibrombenzoësäure (Schmelzp.: 162°, (aus Dibrombenzoësäure) (ANGERSTEIN, *A.* 158, 16) mit Zinn und Salzsäure. — Flocken (aus Wasser), Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 196° (A.). Geht durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über.

2. Dibrom-o-Amidobenzoësäure $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$ ($CO_2H:Br:Br:NH_2 = 1:3:4:2$ [6 ?]). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 162°) mit Zinn und Salzsäure (SMITH, *B.* 10, 1706). Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 170° erhitztes, o-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 281; GREIFF, *B.* 13, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über (G.).

3. Dibrom-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H:Br:Br:NH_2 = 1:3:5:4$). *Bildung.* Beim Eingießen von Bromwasser in eine angesäuerte wässrige Lösung von p-Amidobenzoësäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 1). Man reinigt das Produkt durch Auflösen in Ammoniak (hierbei bleibt beigemengtes Tribromanilin ungelöst) und Fällen mit Salzsäure. — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von Natriumamalgam in p-Amidobenzoësäure übergeführt. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dibrombenzoësäure. — $NH_4.C_7H_4Br_2NO_2 + 2H_2O$. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, haarförmige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem.

Tribromamidobenzoësäure $C_7H_4Br_3NO_2 = NH_2.C_6HBr_3.CO_2H$ ($CO_2H:Br_3:NH_2 = 1:2:4:6:3$). *Bildung.* Beim Versetzen einer angesäuerten, wässrigen Lösung von

m-Amidobenzoësäure mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 6). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). Zerfällt bei der Destillation größtentheils in CO_2 und Tribromanilin. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht Tribrombenzoësäure (V). — $Na.C_7H_3Br_3NO_2 + 4H_2O$ (B., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser (B., G.).

Tribromdiamidobenzoësäure $C_7H_5Br_3N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6Br_3.CO_2H$ ($CO_2H:Br:NH_2:Br:NH_2:Br = 1:2:3:4:5:6$). *Bildung.* Beim Versetzen von (s-)m-Diamidobenzoësäure mit Bromwasser (GRIESS, *A.* 154, 332). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heißem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ag.C_7H_4Br_3N_2O_2$.

Jodamidobenzoësäuren $C_7H_6JNO_2 = NH_2.C_6H_3J.CO_2H$.

1. (α-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitro-m-Jodbenzoësäure in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 326). — Dunkelbraune Krystalle. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser. Geht durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure über. — $C_7H_6JNO_2.HCl$. — $(C_7H_5JNO_2)_2Ba + H_2O$.

2. (β-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Nitro-m-Jodbenzoësäure (GROTHE). — Nadeln. Schmilzt unter starker Zersetzung bei 209°. Wird durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure übergeführt. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$ Blättchen.

Dijodamidobenzoësäure $C_7H_5J_2NO_2 = NH_2.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dijodazobenzoësäure, beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (BENEDIKT, *B.* 8, 384). Man destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azosäure aus. — Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $K.C_7H_4J_2NO_2$. Nadeln.

Nitroamidobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Man erhitzt (a-)m-Nitrosalicylsäurediäthylat mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160° und kocht das gebildete Nitroamidobenzoësäureamid mit Barytlösung (HÜBNER, *A.* 195, 21). $C_7H_3(OC_2H_5)(NO_2)O_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_7H_3(NH_2)(NO_2)O.NH_2 + 2C_2H_6O$. Dinitro-o-Uramidobenzoësäure zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + HNO_3$. Beim Erhitzen von o-Bromnitrobenzoësäure mit conc. Ammoniak auf 140—150° (RAHLIS, *A.* 198, 112). — Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 263° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure über (H.). Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in NH_3 und (a-)m-Nitrosalicylsäure; wird von Zinn und Salzsäure in p-Diamidobenzoësäure übergeführt (G.).

Salze: HÜBNER. — $K.C_7H_5N_2O_4 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. Wird bei 100° unter Wasserverlust roth. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln. Giebt an Wasser Salzsäure ab.

2 (v-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus (v-)m-Nitrosalicylsäureester und Ammoniak bei 130—160° (HÜBNER, *A.* 195, 37). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Benzol und Chloroform. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Wird von Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + xH_2O$. — $K.\bar{A}$. Ziegelrothe Krystalle, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellbraune Säulen, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, purpurrothe Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelber, unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braungelber Niederschlag. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5.C_7H_5N_2O_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 204°.

Amid $C_7H_7N_3O_3 = C_7H_5N_2O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von (v-)m-Nitrosalicylsäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160°. — Gelbe Blättchen. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 109°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3. (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.*

Beim Kochen von α-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 198). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich.

4. (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Kochen von γ-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). — Dicke Nadeln oder Säulen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Wird von Zinn und Salzsäure in (v-)o-Diamidobenzoësäure übergeführt (GRIESS, *B.* 5, 198). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

5. m-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (BÖCKER, *B.* 101, 703). — Lange, hellgoldglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrobenzoësäure.

Nitroäthylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Nitro-m-Amidobenzoësäure und Bromäthyl (ROLLWAGE, *B.* 10, 1704). — Sehr kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln.

6. p-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von β-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). — Gelbrothe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu (a-)o-Diamidobenzoësäure reducirt (GRIESS, *B.* 5, 198). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Säulen oder Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem.

7. m-Nitro-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 855). Beim Erhitzen von Nitroanissäure $C_6H_3(NO_2)(OCH_3).CO_2H$ mit Ammoniak auf 140—170° (SALKOWSKI, *A.* 173, 53). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 284° (S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit sehr conc. Kalilauge in NH_3 und Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5(NO_2)O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure zu (a-)o-Diamidobenzoësäure reducirt. — $K.\bar{A} + H_2O$ (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Dinitroamidobenzoësäuren $C_7H_5N_3O_6 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. 1. Dinitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitrosalicylsäureäthyläthermethylester mit Ammoniak (SALKOWSKI, *A.* 173, 45). $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5).CO_2.CH_3 + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2).CO_2.CH_3 + C_2H_5.OH$. — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Dinitrosalicylsäure. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

Methylester $CH_3.C_7H_4N_3O_6$. Schmale gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in siedendem Alkohol (S.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4N_3O_6$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kochendem Alkohol (S.).

2. Dinitro-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroanissäure mit Ammoniak (CAHOURS, *A. ch.* [3] 27, 439; BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 168; SALKOWSKI, *A.* 163, 1). Bei der Oxydation von Dinitro-p-Toluidin mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, *B.* 11, 1976). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. trockene Nitroanissäure mit $2^1/_2$—3 Thln. rauchender Salpetersäure $^3/_4$ Stunden lang und giefst dann in das 15—20fache Volumen Wasser. Man erhält einen Niederschlag, bestehend aus Dinitroanissäure und Di- und Trinitroanisol, dem man Erstere durch Ammoniak entzieht. Die ammoniakalische Lösung dampft man ein, krystallisirt das ausgeschiedene Ammoniaksalz aus Wasser um und zerlegt es durch Salzsäure (C.; B., K). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol), haarfeine Nadeln (aus Wasser. Schmelzp.: 259° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triamidobenzoësäure reducirt (S.). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° in Trichlorbenzoësäure über (S.). Wird von wässriger salpetriger Säure bei 100° in Dinitro-p-Oxybenzoësäure übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Dinitro-p-Oxybenzoësäure (S.). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Nitrodiamidobenzoësäure. — $NH_4.C_7H_4N_3O_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (B., K.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, gelber Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_7H_4N_3O_6$. Goldglänzende, schmale Blättchen. Schmelzp.: 144° (S.).

Aethylester $C_2H_5.C_7H_4N_3O_6$. *Bildung.* Aus Chrysanissäure mit Alkohol und Salzsäure. — Goldglänzende, große Blätter. Schmelzp.: 114° (S.).

Acetylchrysanissäure $C_9H_7N_3O_7 = (NH.C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Chrysanissäure mit Essigsäureanhydrid (SALKOWSKI, *B.* 10, 1696). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

Nitrodiamidobenzoësäure (Amidochrysanissäure) $C_7H_7N_3O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H(CO_2H:NH_2:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) und alkoholischem Schwefelammonium (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 173). — Rothe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit ein Azoderivat $C_7H_4N_4O_4$. — $NH_4.C_7H_6N_3O_4 + H_2O$. Granatrothe, monokline Prismen.

Azoxybenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_5 = (CO_2H.C_6H_4.N)_2O$. 1. o-Azoxybenzoësäure. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure mit 1 Thl. Aetzkali und 2 Thln. Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 1611). o-Nitrobenzylalkohol $(NO_2).C_6H_4.CH_2(OH)$ zerfällt beim Kochen mit wässriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure (JAFFÉ, *H.* 2, 57). — Kleine rhombische Prismen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_5 + 4H_2O$. Spießige Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser.

2. m-Azoxybenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäure und alkoholischem Kali (GRIESS, *J.* 1864, 352). — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryum- und Silbersalz sind krystallinische, farblose Niederschläge.

Diazoxybenzoësäuren $C_7H_4N_2O_3 = O\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.CO_2H$. 1. s-Säure ($CO_2H:N:N = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER, *A.* 175, 153). — Amorphes, glänzendes, schwarzes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig u. s. w., löslich in Alkalien. Wird von Zinn und Salzsäure zu Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba(C_7H_3N_2O_3)_2$ (bei 150°). Schwarzer, amorpher Niederschlag. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 170°). Schwarzbrauner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Schwarzer, voluminöser Niederschlag.

Nitrodiazoxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoxybenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (MICHLER). — Rothes, amorphes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen.

2. Isodiazoxybenzoësäure ($CO_2H:N:N = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER). — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in schwarzbraunen, voluminösen Flocken gefällt. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — $Ba.\bar{A}_2$.

Azobenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Azobenzoësäure. *Darstellung.* Man versetzt eine möglichst concentrirte Lösung von o-Nitrobenzoësäure in starker Natronlauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumamalgam, verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fällt zunächst durch überschüssige Essigsäure die etwa gebildete Hydrazobenzoësäure. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und fällt mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 10, 1869). — Haarfeine, dunkelgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Nur spurenweise löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem, unlöslich in Benzol. — Verhalten der Azoxybenzoësäure: CLAUS, MALLMANN, *B.* 11, 761. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_4$. Krystallisirt mit $9H_2O$ in goldgelben Nadeln oder mit $7H_2O$ in honiggelben Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Dibrom-o-Azobenzoësäure $C_{14}H_8Br_2N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Bromamidobenzoësäure, beim Behandeln von β-o-Nitro-m-Brombenzoësäure mit Zink und verd. Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung (HÜBNER, PHILIPP OHLY, *A.* 143, 243). — Gelbe, schleimige Masse, unlöslich in Wasser.

2. m-Azobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Natriumamalgam (STRECKER, *A.* 129, 134). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem, bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak, fügt Zinkspähne hinzu und erwärmt auf 60°. Lässt die Reaktion, selbst bei 80°, nach, so fügt man etwas Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen, und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt und mit siedendem Wasser gewaschen (GOLUBEW, *Ж.* 6, 196).

Kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr

wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Azophenylen $C_{12}H_8N_2$. Bei der Destillation von azobenzoësaurem Kupfer entsteht Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ und keine Spur Azophenylen (CLAUS *B.* 8, 41).

Salze: STRECKER. — $Ca.C_{14}H_8N_2O_4$ (bei 140°). Citronengelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Fällt aus kochenden Lösungen von azobenzoësaurem Ammoniak und $BaCl_2$ als gelber, körniger Niederschlag aus. Mikroskopische, rhombische Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 100° $4H_2O$ und bei 140° noch $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag (in der Hitze gefällt). Aus kalten Lösungen wird das Salz etwas gallertartig gefällt.

Aethylester $C_{18}H_{18}N_2O_4 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_8N_2O_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von m-Nitrobenzoësäureester mit Natriumamalgam (ST.). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 97° (FITTICA, *B.* 8, 252), 90—92° (GOLUBEW, *Ж.* 6, 251). Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zwei mit dem Aethylester isomere Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf azobenzoësaures Silber (GOLUBEW, *Ж.* 6, 251). — Die eine Verbindung krystallisirt in fast farblosen Nadeln und verhält sich wie eine zweibasische Säure. Ihre Salze krystallisiren gut. — $Ba.C_{18}H_{16}N_2O_4$. — $Ag_2.C_{18}H_{16}N_2O_4$.

Die zweite Verbindung ist neutral, krystallisirt undeutlich und schmilzt bei 74—76°.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf m-Amidobenzoësäure entsteht eine mit Azobenzoësäure isomere (?) Säure (HARBORDT, *A.* 123, 291). Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Für die Salze fand H. folgende Formeln: $Ba(C_{28}H_{19}N_4O_8)_2$ und $Ag.C_{14}H_9N_2O_4$.

Dijod-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8J_2N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dijodamidobenzoësäure, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd. Man trennt beide Säuren dadurch, dass man sie in Alkohol löst und durch Bleizucker zunächst Dijodazobenzoësäure ausfällt (BENEDIKT, *B.* 8, 386). — Roth, amorph. Löst sich nur in Alkalien oder conc. Säuren leicht auf. Die Lösung in Alkalien ist intensiv rothbraun, jene in conc. Salzsäure blau gefärbt.

Dinitro-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt frisch gefällte, gewaschene und nur zwischen Fließpapier abgepresste m-Azobenzoësäure mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52). Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abgepresst und mit Alkohol (von 85%) ausgekocht. Das Ungelöste kocht man mit absol. Alkohol wiederholt aus und erhält dadurch Dinitroazobenzoësäure in Lösung (GOLUBEW, *Ж.* 6, 197). — Gelbe Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 250°. 1 Thl. löst sich in 158 Thln. kochendem Alkohol (von 94%) und in 935 Thln. kaltem.

$Na_2.C_{14}H_6N_4O_8$. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Flache Nadeln. Löslich in 22 Thln. kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{18}H_{16}N_4O_8 = (C_2H_5)_2C_{14}H_6N_4O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in kochendem Eisessig und in kochendem Alkohol.

m-Dimethylamido-m-Azobenzoësäure $C_{16}H_{15}N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und m-Dimethylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 528). — Braunrother, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag.

3. p-Azobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzoësäure und Natriumamalgam (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 129, 144; BILFINGER, *A.* 135, 154). Nitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)O_2$ zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Oxybenzoësäure und p-Azobenzoësäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 160; *Z.* 1868, 563). — Fleischfarbenes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr beständig. Wird von Salzsäuregas bei 250° nicht angegriffen. Bleibt beim Kochen mit Kaliumchlorat und Salzsäure unverändert. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 230° entsteht Pentabromanilin (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 14). Giebt beim Glühen mit Kalk Azophenylen $C_{12}H_8N_2$. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8N_2O_4 + H_2O$ (BILFINGER). Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (BEILSTEIN, REICHENBACH). Orangegelbe Krystalle. — $Na_2.\bar{A}$ (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Amorphes, unlösliches Pulver (B., R.). — $Ba.\bar{A}_2$. Fleischrothes Pulver. — $Ag_2.\bar{A}$. Schmutziggelblicher, amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{28}N_2O_4 = (C_2H_5)_2C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Aus dem p-Nitrobenzoësäureester mit Natriumamalgam (B., R.). — Braunrothe Nadeln (B., R.); gelbliche, dicke, prismatische Krystalle (FITTICA, *B.* 8, 252). Schmelzp.: 88° (F.).

Azobenzoldimethylamidobenzoësäure $C_6H_5.N_2.C_6H_3.[N(CH_3)_2].CO_2H$ und Homologe — s. S. 1141.

Hydrazobenzoësäuren $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \frac{NH.C_6H_4.CO_2H}{NH.C_6H_4.CO_2H}$. 1. o-Hydrazobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Azobenzoësäure mit Natriumamalgam, in concentrirter,

alkalischer Lösung (GRIESS, *B.* 7, 1612). — Kleine Blättchen oder mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Hält sich in trocknem Zustande lange unverändert, verwandelt sich aber, beim Aufbewahren in feuchtem Zustande, allmählich wieder in o-Azobenzoësäure. Salpetrige Säure bewirkt diese Oxydation sehr rasch. Verbindet sich nicht mit Säuren. Geht beim Kochen mit Salzsäure in o-Diamidodiphensäure $\begin{matrix} NH_2.C_6H_3.CO_2H \\ NH_2.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$ über.

2. m-Hydrazobenzoësäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Azobenzoësäure in überschüssiger, kochender Natronlauge mit Eisenvitriollösung (STRECKER, *A.* 129, 141). Man fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch beim Behandeln von Azobenzoësäure mit Ammoniak und Zink, aber nicht mit Zink und Salzsäure. Auch Natriumamalgam reducirt — obwohl nicht vollständig — die Azobenzoësäure zu Hydrazobenzoësäure. — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Flocken gefällt. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kochendem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft allmählich Sauerstoff und halten dann Azobenzoësäure. Hydrazobenzoësäure scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen Silber ab. Wandelt sich beim Kochen mit HCl in die isomere Diamidodiphensäure $C_{14}H_8(NH_2)_2.O_4$ um. — Ba.$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (bei 140°). Eine concentrirte warme Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak scheidet auf Zusatz von $BaCl_2$ orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

3. p-Hydrazobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Azobenzoësäure mit Eisenvitriol und Natronlauge (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 148; BILFINGER, *A.* 135, 159). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Verhält sich ganz wie m-Hydrazobenzoësäure.

Diazobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_3 = OH.N:N.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Die Verbindungen der o-Diazobenzoësäure werden aus o-Amidobenzoësäure ganz so dargestellt, wie die Diazobenzolsalze aus Anilin (GRIESS, *B.* 9, 1653).

Das Nitrat $CO_2H.C_6H_4.N_2.NO_3$ erhält man beim Einleiten von salpetriger Säure in ein durch Eis gekühltes, breiiges Gemenge von o-Amidobenzoësäure und wässriger Salpetersäure. Nach erfolgter Lösung giebt man starken Alkohol hinzu und fällt mit Aether. — Das Nitrat bildet fast farblose rhombische oder sechsseitige Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure.

Seminitrat $C_{14}H_9N_5O_7 = (CO_2H).C_6H_4.N_2.CO_2.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Entsteht aus dem neutralen Nitrat $C_7H_5O_2.N_2.NO_3$ durch wiederholtes Lösen desselben in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether oder durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 9, 1654 und *A.* 117, 39). — Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure. — Perbromid $C_7H_5N_2O_2.Br_3$ (GRIESS, *A.* 135, 121).

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N:\overset{\vee}{N}:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Diazobenzoësäureperbromid $C_7H_5O_2.N_2Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 165). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145°. Sublimirbar. In kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

2. m-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Man erhält das Nitrat $C_7H_5O_2N_2.NO_3$ beim Behandeln eines Gemenges von m-Amidobenzoësäure und wässriger Salpetersäure mit salpetriger Säure bei 0° (GRIESS, *A.* 120, 126). — Die freie Diazobenzoësäure $C_7H_5O_2N_2(OH)$ wird aus dem Nitrat, durch Alkali, als eine gelbe, sich bald zersetzende Masse gefällt. — Das Nitrat krystallisirt in Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen explodirt es heftig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Oxybenzoësäure. Bleibt eine wässrige Lösung des Nitrates mit Calcium- oder Baryumcarbonat in der Kälte stehen, so entstehen Oxyazobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (siehe Oxybenzoësäure), Oxybenzoësäure und eine braune, amorphe Säure. Wendet man Sodalösung an, so entsteht, neben wenig derselben braunen Säure, noch Bidiazooxybenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7$.

$(C_7H_5N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. — $C_7H_5N_2O_2.Cl.AuCl_3$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 102). Beim Zerlegen des in Alkohol vertheilten Salzes mit Schwefelwasserstoff wird Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S$ gebildet, neben Benzoësäure und Chlorbenzoësäure. — $C_7H_5N_2O_2.Br_3$. *Darstellung.* Fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Diazobenzoësäurenitrat mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure als öliger Niederschlag aus, der bald zu gelben Prismen erstarrt. — Liefert beim Kochen mit Alkohol m-Brombenzoësäure (GRIESS, *A.* 135, 121). — $C_7H_5N_2O_2.HSO_4$. *Darstellung.* Man leitet in einen dünnen Brei von m-Amidobenzoësäure und verdünnter

Schwefelsäure überschüssige salpetrige Säure, filtrirt vom ausgeschiedenen Diazobenzoësäurenitrat ab und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (GRIESS, *B.* 9, 1655). — Lange, schmale Blättchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure Oxybenzoësulfonsäure $C_7H_6O_3(SHO_3)$. Zerfällt beim Erhitzen für sich, unter heftiger Gasentwicklung, in Schwefelsäure, Oxybenzoësulfonsäure und eine in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (GRIESS, *J.* 1864, 351). — Basisches Sulfat $2(C_7H_5N_2O_2)_2SO_4 + C_7H_5N_2O_2(OH)$. *Bildung.* Bei sechsmaligem Auflösen des Disulfates $C_7H_5N_2O_2.HSO_4$ in Wasser und Fällen mit Aetheralkohol. GRIESS (*B.* 9, 1655) giebt die unwahrscheinliche Formel $(C_7H_4N_2O_2)_5(H_2SO_4)_2$. — Kleine Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure, Stickstoff und Oxybenzoësäure.

Salpetersaurer Diazobenzoësäureäthylester $C_9H_9N_3O_5 = (C_2H_5.CO_2).C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäureester, Salpetersäure und salpetriger Säure (GRIESS, *A.* 120, 127). — Giebt beim Kochen mit Wasser Oxybenzoësäureester. — $(C_7H_4N_2O_2.C_2H_5)Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol).

Salpetersaures Diazobenzamid $C_7H_6N_4O_4 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Amidobenzamid in Aetheralkohol (GRIESS, *A.* 120, 127). — Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in Oxybenzoësäureamid $C_6H_3(OH).CO.NH_2$ über. — $(C_7H_6N_3O.Cl)_2.PtCl_4$.

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N : N : N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazobenzoësäureperbromid $C_7H_5N_2O_2.Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. — Einbasiche Säure. — Das Silbersalz $C_7H_4AgN_3O_2$ ist ein farbloser, amorpher Niederschlag.

Nitril $OH.N_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $CN.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amidobenzonitril, in Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure (GRIESS, *B.* 2, 370). — Das salpetersaure Salz krystallisirt in explosiven Nadeln oder Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. — $C_7H_4N_3.Br_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine wässrige Lösung des Nitrates mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure. — Gelbrothe, undeutliche Prismen. — Das schwefelsaure Salz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Schwefelsäure und m-Oxybenzoësäurenitril $C_6H_4(OH).CN$.

Diazobenzonitrilimid $C_7H_4N_4 = N : N : N.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $C_7H_4N_3Br_3$ und wässrigem Ammoniak. — Zolllange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

Salpetersaure Tribromdiazobenzoësäure $C_7H_2Br_3N_3O_5 = NO_3.N_2.C_6HBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tribrom-m-Amidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure und Aufkochen der Lösung. Man fällt hierauf mit Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 138, 8). — Nadelförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Salpetersäure. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Diazobenzoësulfonsäure $SO_3H.N_2.C_6H_4.CO_2H$ s. Hydrazinbenzoësäure.

3. p-Diazobenzoësäure. Das Nitrat $C_7H_5N_2O_2.NO_3$ bildet weiße, sehr explosive Prismen (GRIESS, *J.* 1864, 353).

Amid. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures p-Amidobenzamid (GRIESS, *Z.* 1866, 1).

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $CO_2H.C_6H_4.N_2Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 185°.

Nitro-p-Diazobenzoësäure $C_7H_3N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol (SALKOWSKI, 173, 63). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol; giebt beim Kochen damit m-Nitrobenzoësäure.

Nitroamidodiazobenzoësäure (Azoamidochrysanissäure) $C_7H_4N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)\langle{}^{N}_{CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Nitrodiamidobenzoësäure (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 176). — Messinggelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Säuren. Löst sich beim Erwärmen mit Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff. Säuren fällen aus der ammoniakalischen Lösung eine Säure $C_{14}H_{10}N_6O_9$, die aus heißem Wasser in gelben Blättchen krystallisirt, sich leicht in heißem Alkohol und nur wenig in heißem Wasser löst. $2C_7H_4N_4O_4 + H_2O = N_2 + C_{14}H_{10}N_6O_9$. — SALKOWSKI (*A.* 163, 61) giebt der Säure $C_{14}H_{10}N_6O_9$ die Formel $(CO_2H).C_6H_2(NO_2)(NH_2)$.

$\overset{O}{\overline{N.N}}.C_6H_2(NO_2)(NH_2)(CO_2H)$.

Diazoimidobenzoësäuren $C_7H_5N_3O_2 = N\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CO_2H$. 1. *β*-Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurer (a-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (Griess, *B.* 2, 436). — Kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und nur spurenweise in kaltem. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Starke einbasische Säure. Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, nicht verändert.

2. *γ*-Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurer (v-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (Griess, *B.* 2, 436). — Lange, haarfeine Nadeln. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als die *β*-Säure. Verliert das Krystallwasser bei 100°.

Azosäure $C_{14}H_{13}N_5O_4$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer (keine freie Salzsäure enthaltenden) wässrigen Lösung von salzsaurer p-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (Griess, *B.* 5, 200). — Lange Nadeln oder schmale Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Explodirt beim Erhitzen. Löst sich nicht in Alkalien. Löst sich in Mineralsäuren, dabei Verbindungen eingehend. Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche, sechsseitige Blättchen. Es liefert ein Golddoppelsalz.

Diazoamidobenzoësäuren $C_{14}H_{11}N_3O_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.N{:}N.C_6H_4CO_2H$.

1. m-Säure ($CO_2H:NH — N_2:CO_2H = 3:1 — 1':3'$). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (Griess, *A.* 117, 2); beim Vermischen von m-Amidobenzoësäure mit einer wässrigen Lösung von m-Diazobenzoësäurenitrat (Griess, *J.* 1864, 353). — Orangegelbe Krystallkörner. Verpufft bei 180°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren — selbst Essigsäure — unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit HCl, HBr, HJ, HFl in Stickstoff, Amidobenzoësäure und Chlorbenzoësäure, resp. Brombenzoësäure u. s. w. Mit Blausäure gelingt eine analoge Spaltung nicht (Hübner, Cunze, *A.* 135, 107). Bromwasser erzeugt Monobrom- und Tribrombenzoësäure. Beim Kochen mit Wasser und Jod erhält man Jodoxybenzoësäure (Griess); mit Jodcyan oder Jodäthyl entsteht bei 100° m-Jodbenzoësäure (Hübner, Cunze). Lässt man salpetrige Säure auf eine kochende wässrige Lösung von m-Amidobenzoësäure einwirken, so erhält man Nitrooxybenzoësäure. Verwendet man hierbei eine alkoholische Lösung, so entsteht Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Trinitrooxybenzoësäure. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien zersetzen sich leicht in wässriger Lösung. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht, neben Amidobenzoësäure, eine Säure $C_{14}H_{10}O_5$.

Salze: Griess. — $(NH_4)_2.C_{14}H_9N_3O_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Nadeln; sehr leicht zersetzbar. — $K_2.\bar{A}$. Gelbliche Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in concentrirter Potaschelösung, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Grünlichgelber, gelatinöser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{15}N_3O_4 = (CH_3)_2.C_{14}H_9N_3O_4$. *Darstellung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von m-Amidobenzoësäuremethylester. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 160° (Griess, *A.* 117, 12).

Aethylester $C_{18}H_{19}N_3O_4 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_9N_3O_4$. Goldgelbe, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verhält sich gegen verdünnte Säuren wie eine schwache Base (Griess).

2. p-Säure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':4'$). *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung von p-Amidobenzoësäure mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol (Wilbrand, Beilstein, *A.* 128, 269). — Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

3. m-Diazo-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':3'$). *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und p-Amidobenzoësäure (Griess, *J.* 1864, 353).

4. p-Diazo-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 3:1—1':4'$). *Bildung.* Aus p-Diazobenzoësäurenitrat und m-Amidobenzoësäure (Griess).

Diazobenzol-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit m-Amidobenzoësäure (Griess, *A.* 137, 62). — Kleine gelbe, undeutliche Blätter oder Krystallkörner (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelblich-weifse, rundliche Blättchen.

Aethylester $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und Amidobenzoësäureester. — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $(C_{15}H_{15}N_3O_2.2HCl).PtCl_4$.

Diazo-p-Brombenzol-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{10}BrN_3O_2 = C_6H_4Br.N_2.NH.$

$C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazo-p-Brombenzolnitrat und m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J.* 1866, 453). — Kugelige Aggregate von Nadeln (aus Aether).

Azobenzoldimethylamidobenzoësäure $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine concentrirte wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat mit (2 Mol.) Dimethylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.NO_3 + 2CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H + (CO_2H).C_6H_4.N(CH_3)_2.NHO_3$. — Dunkel-blutrothe Nadeln.

Azobenzoësäuredimethylamidobenzol $C_{15}H_{15}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und Dimethylanilin (GRIESS). — Gelbrothe Warzen.

Azobenzoldiäthylamidobenzoësäure $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und m-Diäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 526). — Rubinrothe, rhombische oder sechsseitige Blättchen mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether und in kochendem Wasser. Schmelzp.: 125°. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure. Wird von Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium in Anilin und Diäthylamidobenzoësäure gespalten. — $Ba(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2$ (bei 110°). Rothgelbe, kurze Nadeln. — Ag.Ā. Tief blutrother, kaum krystallinischer Niederschlag.

Hydrazinbenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Hydrazinbenzoësäure. *Bildung.* Vrgl. m-Hydrazinbenzoësäure. — *Darstellung.* Zu der Lösung von 1 Thl. salzsaurer Anthranilsäure in 3 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) giebt man, unter Abkühlen, die theoretische Menge Natriumnitrit und dann sofort eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit. Die hellgelb gewordene Lösung säuert man mit Essigsäure an und trägt Zinkstaub bis zur Entfärbung ein. Hierauf sättigt man die Lösung unter Abkühlen mit Salzsäuregas, krystallisirt das gefällte Hydrochlorid aus wenig warmem Wasser um (wobei etwas o-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ zurückbleibt) und zerlegt es durch Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 13, 680).

Krystallinischer Niederschlag, löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, schon in der Kälte. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge, geht aber beim Erwärmen mit conc. Salzsäure in das Anhydrid über. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Feine Nadeln. Löst sich leicht in heißem Wasser und wird daraus durch HCl fast vollständig ausgefällt. Schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle NH$. *Darstellung.* Man erhitzt o-Hydrazinbenzoësäure im Kohlensäurestrome rasch auf 220—230°. — Krystalle. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Ziemlich starke Säure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und Quecksilbersalze, scheidet aber aus ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Silberspiegel ab.

2. m-Hydrazinbenzoësäure. *Bildung.* Man stellt zunächst m-Diazobenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2.C_6H_4.CO_2H$ dar, indem man in eine kalte, concentrirte Lösung von 2 Thln. Kaliumsulfit K_2SO_3 allmählich 1 Thl. mit Wasser angerührtes m-Diazobenzoësäurenitrat einträgt, einige Minuten lang gelinde erwärmt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $C_7H_5O_2.N_2.SO_3K$ in hellgelben, langen, schmalen Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zerfällt es unter Bildung von Hydrazinbenzoësäure. Lässt man aber Zink und Essigsäure darauf einwirken, so geht es zunächst in Hydrazinbenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2H_2.C_6H_4.CO_2H$ über. Dieses wird aus der Lösung, nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelwasserstoff, in kleinen Warzen erhalten, die sich in heißem Wasser ziemlich leicht lösen. Es zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzoësäure, Stickstoff und schwefelige Säure: $C_7H_5O_2.N_2H_2.SO_3K + KHO = C_7H_6O_2 + N_2 + K_2SO_3 + H_2O$. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und Hydrazinbenzoësäure: $C_7H_5O_2.N_2H_2.SO_3K + H_2O = C_7H_8N_2O_2 + KHSO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 1657). — *Darstellung.* Man behandelt diazobenzoësulfonsaures Kalium $C_7H_5O_2.N_2SO_3K$ mit Zinn und Salzsäure, entfernt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, concentrirt die Lösung und übersättigt sie mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure. — Schwach gelblich gefärbte Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Diazobenzoësäureimid über: $C_7H_8N_2O_2 + NHO_2 = C_7H_5N_3O_2 + 2H_2O$. Beim Behandeln von Hydrazinbenzoësäure mit Diazobenzolnitrat entstehen Diazobenzoësäureimid, Diazobenzol-

imid, Anilin und Amidobenzoësäure. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5N_3O_2 + C_6H_5.NH_2.HNO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4(NH_2).CO_2H.HNO_3$. Dieselben Produkte werden auch bei der Reaktion von Diazobenzoësäurenitrat auf Phenylhydrazin erhalten (vrgl. FISCHER, *B.* 10, 1335). — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln oder lange, schmale Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, in Wasser sehr leicht löslich.

Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäure. Der Sauerstoff in der Benzoësäure kann theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden:

$C_6H_5.COOH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$
Benzoësäure	α-Thiobenzoësäure	β-Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

In der Fettsäurereihe sind bisher nur die der α-Thiobenzoësäure entsprechenden Derivate bekannt. Sie zeigen in Bildungsweise und Verhalten eine vollkommene Uebereinstimmung mit der α-Thiobenzoësäure.

Ganz wie die α-Thiosäuren sich durch die Einwirkung von Säurechloriden auf KSH darstellen lassen, gewinnt man die Dithiosäuren durch Behandeln des Trichlorids $C_6H_5.CCl_3$ mit Schwefelkalium: $C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS_2K + 3KCl$. Die β-Thiobenzoësäure ist bisher nur durch Oxydation ihres Aldehyds $C_6H_5.CHS$ erhalten worden.

Sehr leicht entsteht das Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ durch direktes Anlagern von H_2S an Benzonitril. Die Alkylderivate des Thiobenzamids (z. B. $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$) werden bei vielen Reaktionen gebildet (vrgl. Thiacetanilid).

Der Sauerstoff der α-Thiobenzoësäure kann durch den zweiwerthigen Imidrest NH ersetzt werden. Die so gebildeten Thioimidsäuren [z. B. $C_6H_5.C(NH)SH$] sind im freien Zustande nicht existenzfähig. Man kennt nur ihre Ester, welche durch direkte Addition von Alkyljodüren u. s. w. an Thiamide gebildet werden:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HJ$$

oder durch Behandeln eines Gemenges von Säurenitril und Mercaptan mit Salzsäuregas:

$$C_6H_5.CN + C_2H_5.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HCl.$$

In beiden Fällen entstehen Salze der (basischen) Thioimidsäureester. Die freien Thioester sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Säurenitril und Mercaptane.

Die Benzoësäure vermag sich (wie die gesättigten) Fettsäuren mit 1 und 2 Mol. SO_3 zu verbinden. Es entstehen sehr beständige Sulfonsäuren:

$$CO_2H.C_6H_4.SO_3H. \qquad CO_2H.C_6H_3(SO_3H)_2.$$

Dieselben Säuren können auch durch Oxydation von Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe dargestellt werden:

$$CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$$

oder durch Behandeln der Diazoderivate der Amidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure:

$$CO_2H.C_6H_4.N_2(OH) + SO_2 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + N_2.$$

Von der Benzoësulfonsäure existiren natürlich drei isomere Formen. Das direkte Produkt der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure ist jedenfalls ein m-Derivat.

Thiobenzoësäuren C_7H_6OS. 1. a-Thiobenzoësäure $C_6H_5.CO.SH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium H_2S; beim Kochen von Phenylbenzoat oder von Benzoësäureanhydrid mit alkoholischem KHS (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 353). — Schweflig riechendes Oel; erstarrt im Schnee und schmilzt dann gegen 24°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Diese Lösungen scheiden beim Stehen an der Luft Krystalle von Benzoyldisulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ aus. Derselbe Körper bildet sich (neben Benzoësäure) bei der Oxydation von Thiobenzoësäure mit Salpetersäure; ebenso bei der Einwirkung von Jod auf das Kaliumsalz oder beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfervitriol einen grünlichgelben Niederschlag, der nach einiger Zeit Benzoyldisulfid enthält. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird.

$K.C_7H_5OS$. Gelbliche Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 220°) Blättchen sehr leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Weißer Niederschlag, schwärzt sich beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Gelblich weißer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}SO = C_2H_5.C_7H_5OS$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoyl-

chlorid auf, mit Aether übergossenes, Bleimercaptid $Pb(C_2H_5S)_2$. (TÜTSCHEW, *J.* 1863, 483.) — Gelbes, schweres, nach Mercaptan riechendes Oel. Siedep.: 242—243°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Mercaptan und Benzoësäure und durch alkoholisches KHS in Mercaptan und Thiobenzoësäure. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Benzoësäure und Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$. (E., L., M.); wie die Salpetersäure wirkt auch Uebermangansäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 463).

Isoamylester $C_{12}H_{16}SO = S.C_5H_{11}.C_7H_5O$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 271°. (E., L., M.).

Phenylester $C_{13}H_{10}SO = C_6H_5.C_7H_5OS$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiophenol mit Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1635). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Verseifen mit Kali in Thiophenol und Benzoësäure. Trocknes Chlor erzeugt C_7H_5OCl, p-$C_6H_4Cl_2$ und Chlorschwefel; mit feuchtem Chlor erhält man Benzoësäure, Benzolsulfonsäurechlorid (resp. Säure) und HCl.

Benzylester $C_{14}H_{12}SO = C_6H_5.CH_2.C_7H_5O.S$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan und Benzoylchlorid (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1285). — Asymmetrische Krystalle. Schmelzp.: 39,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Eisessig. Wird von alkoholischem Kali leicht in Benzylmercaptan und Benzoësäure gespalten. Mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Benzylsulfonsäure.

p-Tolylester $C_{14}H_{12}SO = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O.S$. *Bildung.* Aus p-Thiokresol und Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO). — Große Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Reichlich löslich in Benzol, Aether und CS_2.

Anhydrid (Benzoylsulfid) $C_{14}H_{10}SO_2 = (C_7H_5O)_2S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf thiobenzoësaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 357). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Unlöslich in Wasser und in kalten Akalien, leicht in Aether. Zersetzt sich bei der Destillation. Löst sich leicht beim Erwärmen mit Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und Thiobenzoësäure. Mit alkoholischem Aetzkali entstehen Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiobenzoësäure.

Benzoyldisulfid $C_{14}H_{10}S_2O_2 = (C_7H_5O)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer Lösung von Thiobenzoësäure an der Luft (CLOËZ, *A.* 115, 27); beim Versetzen einer Lösung von thiobenzoësaurem Kalium mit Jod, Eisenchlorid oder Kupfervitriol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelblei; wendet man, statt des trocknen, mit Aether vermischtes Schwefelblei an, so wird daneben noch Thiobenzoësäureanhydrid gebildet (E., L., M.). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von KHS (?). (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 4, 59). Beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffes auf 130° (MOSLING, *A.* 118, 304). — Große Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus CS_2). Schmilzt bei 128° und nimmt einige Grade höher eine violettrothe Farbe an (E., L., M.). Unlöslich in Wasser und in wässrigem Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure und wässrige Kalilauge sind ohne Wirkung. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiobenzoësäure.

2. β-Thiobenzoësäure. $C_6H_5.CS.OH + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von γ-Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (Produkt der Einwirkung von Benzylidenchlorid auf KHS — s. Bittermandelöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Daneben werden Schwefelsäure und viel Benzoësäure erzeugt (FLEISCHER, *A.* 140, 236). Man neutralisirt das Reaktionsprodukt mit Soda, dampft ein und versetzt die conc. Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Derselbe wird anhaltend im Kohlensäurestrome auf 160° erhitzt und wiederholt mit wenig Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Schließlich krystallisirt man aus Wasser um. — Setzt sich aus der heißen wässrigen Lösung als gelbliches, krystallinisches Pulver ab. Krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in Nadeln. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol. Ist in heißem Wasser leichter löslich als Benzoësäure. Verliert das Krystallwasser bei 110°. — $Ba(C_7H_5SO)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar.

Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, — **Thiobenzanilide** u. s. w. — s. Dithiobenzoësäure.

Dithiobenzoësäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5.CS.SH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trocknem Schwefelblei. Leichter gewinnt man die Säure durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium mit etwas weniger als der theoretischen Menge Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 456; vrgl. FLEISCHER, *A.* 140, 240). Das Schwefelkalium muss mit sehr viel Alkohol verdünnt sein, damit kein zu starkes Erwärmen eintritt. Man filtrirt vom KCl ab, ver-

setzt die Lösung mit Wasser, filtrirt abermals und fällt nun mit Bleizucker zunächst Schwefelblei und dann rothes dithiobenzoësaures Blei. Letzteres wird aus kochendem Xylol umkrystallisirt. — Die freie Säure gewinnt man aus dem Bleisalze mit Salzsäure. Sie ist ein schweres, dunkelviolettrothes, leicht zersetzbares Oel. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die verdünnte ätherische Lösung ist carminroth. — Die freie Säure wandelt sich an der Luft in ein Harz um, von der Formel $C_{14}H_{10}S_3$ bis $C_{14}H_{10}S_4$. Dieses Harz ist unlöslich in verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether. Es löst sich leicht in CS_2. Beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali werden K_2S und Kaliumbenzoat gebildet. Salpetersäure oxydirt das Harz zu Schwefelsäure und Benzoësäure. — $Hg(C_7H_5S_2)_2$. Bräunlichgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichgoldgelben Blättchen. — $Pb(C_7H_5S_2)_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Xylol in feinen, rothen Nadeln. Beim Behandeln mit Schwefelammonium u. s. w. erhält man das Ammoniaksalz u. s. w. — $Ag.C_7H_5S_2$. Rothbrauner Niederschlag.

Amid (Thiobenzamid) $C_7H_7NS = C_6H_5.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung von Benzonitril (CAHOURS, *J.* 1847/48, 595). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 115—116° (BERNTHSEN, *B.* 10, 1241). Zerfällt durch Quecksilberoxyd in Benzonitril, HgS und Wasser. Alkoholisches Jod erzeugt den Körper $C_{14}H_{10}N_2S$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure neutral gehaltene, Lösung von Thiobenzamid entstehen: amorphes und krystallisirtes β-Benzylidensulfid C_7H_6S (Schmelzp.: 225°), NH_3, H_2S, Benzylamin, wenig Benzonitril und Bittermandelöl u. a. Körper (KLINGER, *A.* 192, 48). Durch Zink und Salzsäure wird Thiobenzamid, in alkoholischer Lösung, zu Benzylamin reducirt (HOFMANN, *B.* 1, 102).

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S = S\!<\!\begin{matrix}C_6H_5.C:N\\ |\\ C_6H_5.C:N\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid mit einer alkoholischen Jodlösung (HOFMANN, *B.* 2, 646). $2C_7H_7NS + 4J = C_{14}H_{10}N_2S + 4HJ + S$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Sehr beständig. Wird beim Erhitzen mit mäſsig starker Salpetersäure, im Rohr auf 150°, nicht zersetzt. Bei sehr langem Kochen mit Kali werden Ammoniak uud Benzoësäure gebildet. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zink und Salzsäure übergeführt in die

Base $C_{14}H_{14}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH.NH\\ C_6H_5.CH.NH\end{matrix}$ (?). (Isomer mit Aethenyldiphenylamidin S. 919). $C_{14}H_{10}N_2S + 6H = C_{14}H_{14}N_2 + H_2S$. Bei dieser Reduktion entstehen zugleich Benzol und Benzonitril (WANSTRAT, *B.* 6, 335). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch. Verkohlt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, unter Entwicklung von SO_2. — $C_{14}H_{14}N_2.HCl$ (bei 100°). — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Imidothiobenzoëäthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_2H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Mercaptan und HCl; das jodwasserstoffsaure Salz aus Thiobenzamid und $C_2H_5.J$ (BERNTHSEN, *A.* 197, 348). — Der freie Aether, aus den Salzen mit Natron abgeschieden, ist ölig. Zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan. $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CN + C_2H_5.SH$. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Metallsalzen ($CuSO_4$, $HgCl_2$ . . .) Niederschläge.

$C_9H_{11}NS.HCl$. *Bildung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von $C_6H_5.CN$ und $C_2H_5.SH$. — Kurze, dicke Prismen. Zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkte (188°). Sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_9H_{11}NS.HJ$. *Bildung.* Aus Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ und C_2H_5J bei 100°. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 142°.

Isoamyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}$. *Bildung.* Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente Benzonitril und Isoamylmercaptan, so scheiden sich sehr bald Krystalle der Verbindung $C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$ ab. Natronlauge fällt daraus die freie Base als eine leicht bewegliche Flüssigkeit (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1825). $C_6H_5.CN + C_5H_{11}.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$.

Benzyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_7H_7$. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{13}NS.HCl$ entsteht aus Thiobenzamid und Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylmercaptan und HCl (BERNTHSEN, *A.* 197, 350). — Tafeln. Schmelzp.: 181°. Der freie Aether ist weniger beständig als der Aethyläther.

Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiobenzamid, NH_3 und Anilin, beim Ueberleiten von H_2S bei 130° über Benzenylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_5$; ebenso aus Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ und

H_2S bei 100°; beim Erhitzen von Benzenylphenylamidin mit CS_2 auf 100—120°. $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + CNSH$. Aus Benzenyldiphenylamidin und CS_2 bei 130—140°. $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.N.CS$ (Phenylsenföl) (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (LEO, *B.* 10, 2133). Aus Benzanilid und P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). — *Darstellung.* Man erwärmt vorsichtig 1 Thl. Benzanilid mit 1/2 Thle. P_2S_5, zieht die Masse mit warmem Alkohol aus, giebt Natronlauge zur Lösung, gießt in Wasser aus und fällt mit HCl (BERNTHSEN). — Gelbe dünne Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98,5° (B.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar; sehr leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Erhitzen mit trocknem Bleioxyd oder mit alkoholischem Kali auf 150° in Benzanilid über. Giebt beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin Benzenyldiphenylamidin. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in H_2S und Benzoësäure. Jod ist ohne Wirkung auf Thiobenzanilid (LEO). Bei der trocknen Destillation von Thiobenzamid entweicht H_2S, und es geht ein Körper $C_{27}H_{20}N_2S_2$ über, der aus Aetheralkohol in prismatischen Nadeln krystallisirt und bei 111,5—112,5° schmilzt (LEO).

Diphenylthiobenzamid $C_{19}H_{15}NS = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiobenzamid, NH_3 und Diphenylamin, beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + H_2S = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + NH_3$; aus Benzenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 130—140°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + CS_2 = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + CNSH$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 37). — Dunkelgelbe, trikline Krystalle (aus einem Gemische von Alkohol und Benzol). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 150—151°. Die alkoholische Lösung wird von Jod oder Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Sie giebt mit $HgCl_2$ einen weißen, mit $PtCl_4$, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

Thiobenztoluid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung des Chlorids von Benztoluid (aus Benztoluid und PCl_5) (LEO, *B.* 10, 2134). Aus CS_2 und Benzenyltolylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_7H_7)$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129°.

p-Chlordithiobenzoësäure $C_6H_4Cl.CS_2H$. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$ und alkoholischem Schwefelkalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 459). — Die freie Säure wird als ein violettrothes Oel gefällt. — $Hg(C_7H_4ClS_2)_2$. Bräunlichgelber Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen, grünlich goldglänzenden Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$ Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus Benzol oder CS_2 in feinen, rothen Nadeln.

Amidothiobenzamide $C_7H_8N_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. 1. m-Amidothiobenzamid. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzonitril mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1860, 353). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren. Zerfällt wenige Grade über 100° in H_2S und Amidobenzonitril (HOFMANN, *B.* 1, 197).

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Amidothiobenzamid mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2).C = N \\ \quad >S \mid \\ C_6H_4(NH_2).C = N \end{matrix}$ (WANSTRAT, *B.* 6, 333). $2C_7H_8N_2S + 4J = C_{14}H_{12}N_2S + 4HJ + S$. — Der Körper krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Er löst sich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Schwache Base. — $C_{14}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$.

2. p-Amidothiobenzamid. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril und conc. Schwefelammonium (ENGLER, *A.* 149, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfobenzoësäuren $C_7H_6SO_5 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H$. 1. o-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben dem Imid, bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäureamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung. Aus dem Imid gewinnt man die Säure durch Erhitzen desselben mit conc. HCl, im Rohr, auf 150° (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 473). Beim Kochen des Diazoderivates der o-Amidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure (WIESINGER, *B.* 12, 1349). — Große, monokline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Nicht zerfließlich. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in Salicylsäure über. — $K.C_7H_5SO_5$. Große, monokline Tafeln. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das neutrale Salz (F., R.). Hält $2H_2O$ (W.).

Imid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH$. *Darstellung.* Man digerirt je 10 g o-Toluolsulfamid mit 40 g $KMnO_4$, gelöst in 1 Liter Wasser, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade, zerstört das freie

Chamäleon durch Alkohol, dampft auf je 200 ccm ein und fällt mit Salzsäure. Das Imid fällt aus, während saures o-sulfobenzoësaures Kalium gelöst bleibt (FAHLBERG, REMSEN). — Krystalle. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem und sehr leicht in Alkohol oder Aether. Schmeckt sehr süß. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° leicht in NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. PCl_5 wirkt nicht ein. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Salicylsäure gebildet. Geht, in Wasser gelöst, in Sulfobenzaminsäure $(CO_2H).C_6H_4.(SO_2.NH_2)$ über. Die wässrige Lösung liefert beim Neutralisiren mit Carbonaten Salze jener Säure, die alle sehr süß schmecken. Mineralsäuren scheiden aus den sulfobenzaminsauren Salzen sofort wieder das Imid aus. Beim Behandeln des Imids mit Alkohol und Salzsäure entsteht kein Sulfobenzaminsäureester.

o-Sulfaminbenzoësaure Salze. $Mg(C_7H_6NSO_4)_2 + 6^1/_2H_2O$. Lange, derbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$ Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether.

2. m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Aus Benzoësäure und Schwefelsäure-Anhydrid (MITSCHERLICH, *P.* 32, 227), neben etwas p-Säure (REMSEN). Aus Silbersulfat und Benzoylchlorid bei 140—150°, (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 155; ADOR, OPPENHEIM, *B.* 3, 738; KÄMMERER, *B.* 4, 219). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Behandeln von m-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid in vorher geschmolzene und zerriebene Benzoësäure, bis keine Stücke freier Säure bemerkbar sind. Man braucht dabei nicht abzukühlen. Die dickliche Masse wird in kaltes Wasser getropft, etwa gefällte Benzoësäure abfiltrirt und das Filtrat mit Kalkmilch gesättigt. Man connentrirt die Lösung und fällt mit K_2CO_3. Das Kaliumsalz wird aus Wasser umkrystallisirt (BARTH, *A.* 148, 33). — Nach MITSCHERLICH neutralisirt man die rohe Säure mit Baryt und versetzt das neutrale Baryumsalz mit (1 Mol.) Salzsäure. Es krystallisirt dann das schwerer lösliche saure Baryumsalz aus. — OPPENHEIM empfiehlt, conc. Schwefelsäure in überschüssiges Benzoylchlorid zu gießen, zu erwärmen und dann das freie Benzoylchlorid im CO_2-Strome abzudestilliren. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Zerfließliche Krystalle. Wird von conc. Salpetersäure nicht angegriffen; mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrosulfobenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure; beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Isophtalsäure gebildet.

Salze: FEHLING, *A.* 27, 322. — Die sauren Salze sind meist weniger löslich in Wasser als die neutralen. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — $K.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ und $+ 5H_2O$ (OTTO, *A.* 122, 155). — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Monokline Säulen oder Tafeln. Löslich in 20 Thln. Wasser von 20° (MITSCHERLICH); leichter löslich in Alkohol (OTTO); — $Ba.C_7H_4SO_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, CARIUS; OPPENHEIM). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$ Nadeln. Eine kochend gesättigte, wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten (F). — $Ag_2.C_7H_4SO_5 + H_2O$. Kleine, gelbliche Krystalle (F.); — $Ag.C_7H_5SO_5$(über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Warzen (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 50).

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_5 = (C_2H_5)_2.C_7H_4SO_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und absolutem Alkohol (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 252). — Syrup. Nicht destillirbar. In Wasser in jedem Verhältniss löslich. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Sulfobenzoësäure.

Aethylestersäure $C_9H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ oder $= (SO_3.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. Man erhält das Ammoniaksalz beim Behandeln des neutralen Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak oder direckt aus Sulfobenzoësäurechlorid und alkoholischem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR). Zur Darstellung der freien Säure (und ihrer Salze) fällt man das Ammoniaksalz mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch H_2S vom Platin. — Die Säure scheint zu krystallisiren. Alle ihre Salze sind leicht löslich. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytlösung, so tritt Spaltung in Alkohol und Sulfobenzoësäure ein. — $NH_4.C_7H_4SO_5(C_2H_5)$. Große trikline (KEFERSTEIN, *A.* 106, 385) Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 185°. Bei der Destillation treten H_2O, SO_2, Benzonitril und Benzoësäure auf. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ba\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, rhombische Tafeln.

Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_4.COCl$. *Darstellung.* 1 Thl. bei 100° getrocknete Sulfobenzoësäure wird mit 2 Thln. PCl_5 erwärmt und das gebildete $POCl_3$ abdestillirt (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 250). — Gelbbraunes, dickflüssiges Oel. Zerfällt bei der Destillation in SO_2 und m-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam angegriffen. Alkoholisches Ammoniak erzeugt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak. Mit absolutem Alkohol erhält man Sulfobenzoësäureester. Beim Erhitzen mit PCl_5, auf 140—150° im Rohr, wird m-Chlorbenzoylchlorid gebildet. $C_7H_4SO_3.Cl_2 + PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 159).

Sulfobenzoësäuresemichlorid $C_7H_5SO_4.Cl = C_6H_4.SO_3H.C_6H_4.COCl = SO_2Cl.C_6H_4.CO_2H$(?). *Bildung.* Aus 1 Mol. Sulfobenzoësäure und 1 Mol. PCl_5 oder bei längerem Stehen des Chlorids $C_7H_4SO_3.Cl_2$ mit Wasser (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 30). — Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Aether und daraus in Warzen krystallisirend. Löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt durch kochendes Wasser in HCl und Sulfobenzoësäure.

Amid $C_7H_8N_2SO_3 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und conc. wässrigem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 253). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, kleinen Krystallen. Das wasserhaltige Amid bildet kleine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Weingeist und in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 170°. PCl_5 (1 Mol.) wirkt beim Erwärmen auf Sulfobenzamid ein und erzeugt das Imidchlorid $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4\langle{CCl:NH \atop SO_2.NH_2}$. $C_7H_4SO_3(NH_2)_2 + PCl_5 = C_7H_7ClN_2SO_2 + POCl_3 + HCl$. Das Imidchlorid zerfällt bei der Destillation unter Bildung von m-Chlorbenzonitril. $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4Cl.CN + SO_2 + NH_3$. Bei der Destillation des Imidchlorids mit PCl_5 entsteht ebenfalls m-Chlorbenzonitril und daneben $POCl_3$ und Chlorschwefel. — Wasser und Ammoniak entziehen dem Imidchlorid Salzsäure und erzeugen

Sulfaminbenzonitril $C_7H_6N_2SO_2 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CN$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152° (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 428). Es löst sich in Kali und wird beim Kochen damit in NH_3 und Sulfobenzaminsäure gespalten (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 32).

m-Sulfobenzaminsäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Sulfobenzamid oder äthylsulfobenzoësaurem Ammoniak mit conc. Kalilauge auf 100° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 36). Bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzonitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (ENGELHARDT, *A.* 108, 343). — Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmilzt oberhalb 200°. Erhält man die Säure einige Zeit im Schmelzen und löst dann die Masse in Wasser, so hält die Lösung NH_3 und m-Sulfobenzoësäure. Kaum löslich in kaltem Wasser, mehr in Aether, leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NSO_4)_2$ (bei 123°) (E.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (L., U.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (L., U.).

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_2H_5.C_7H_6NSO_4$. *Bildung.* Entsteht aus dem Silbersalz und Jodäthyl oder beim Behandeln der Sulfobenzaminsäure mit Alkohol und Salzsäure. Löst man Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ in absolutem Alkohol, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in alkoholischem Ammoniak, so krystallisirt aus der Lösung zunächst Salmiak, dann Sulfobenzaminsäureester und zuletzt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR). — Monokline Krystalle (KEFERSTEIN, *A.* 106, 387). Leicht löslich in warmem Weingeist und Aether, weniger in kochendem Wasser.

Chlorid $NH_2.SO_2.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Sulfobenzaminsäure mit (1½ Mol.) PCl_5, zuletzt auf 150—200° (L., U.). — Bernsteingelbes Oel. Zerfällt bei der Destillation in m-Chlorbenzonitril, SO_2 u. s. w. Wird von Wasser in HCl und Sulfobenzaminsäure zerlegt. Mit Ammoniak entsteht Sulfobenzamid.

Sulfobenzanilid $C_{19}H_{16}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).SO_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ und Anilin (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 258). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Isomere Sulfobenzaminsäuren. Erwärmt man Sulfobenzaminsäure blos mit 1 Mol. PCl_5, so geht sie in eine amorphe Modifikation über. Man destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit Aether und Alkohol (L., U.).

Die amorphe Sulfobenzaminsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie zerlegt Carbonate, bildet aber nur amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht sie wieder in gewöhnliche Sulfobenzaminsäure über. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und bildet eine glasglänzende, spröde Masse.

Unterwirft man ein Gemenge von (1 Mol.) Sulfobenzaminsäure und (1½ Mol.) PCl_5 der Destillation, so geht, neben Chlorbenzonitril und Chlorbenzoylchlorid, eine kleine Menge eines Sulfobenzaminsäurechlorids über. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, fällt mit Salzsäure, verdunstet das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die so erhaltene isomere(?) Sulfobenzaminsäure bildet eine warzig-krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, kleinen Nadeln. — Das Silbersalz $Ag.C_7H_6NSO_4$ bildet braune Krystallkrusten.

3. p-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure (REMSEN, *A.* 178, 279). Bei der Oxydation von p-Zimmtsulfonsäure (RUDNEW, *A.* 173, 16) oder von p-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN). Beim Behandeln von p-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man löst 25 g Toluol in 200 g rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, hebt etwa ungelöstes Toluol ab und fügt 100 g grobgepulvertes $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Man erwärmt das Gemisch gelinde im Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört. Dann neutralisirt man mit Kreide, entfernt aus der Lösung Chromsäure durch Baryt und giebt zum Filtrat genügend (aber nicht überschüssige) Schwefelsäure, um alle Basen zu binden, und dann starken Alkohol. Es fällt jetzt K_2SO_4 nieder. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne und wandelt die freie Sulfobenzoësäure in das saure Baryumsalz um (REMSEN). — Nicht zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxybenzoësäure über. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange Prismen (R.). Hält $1H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — Das Calciumsalz ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist, als in heifsem. — $Ba.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange, platte, nadelförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist auch in heifsem Wasser schwerer löslich als das entsprechende m-Salz.

p-Sulfobenzaminsäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt 7 Thle. p-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ in ein Gemisch von 20 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 30 Thln. H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) ein (REMSEN). — Flache Prismen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung. Wird von SO_3 oder rauchender Salpetersäure in p-Sulfobenzoësäure übergeführt. — $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + H_2O$. Kuglige Aggregate. Leicht löslich in kaltem und heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_2H_5.C_7H_6NSO_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°. Löst sich in kaltem Wasser viel weniger als in heifsem.

Disulfobenzoësäuren $C_7H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_3.CO_2H$. 1. α-Säure ($CO_2H:SO_3H:SO_3H = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen von je (10 g) Benzoësäure mit (20 g) Vitriolöl, (15 g) P_2O_5 und (15—20 g) krystallisirter, rauchender Schwefelsäure auf 250° (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 217). — Die freie Säure ist eine äufserst hygroskopische Krystallmasse. Sie hält bei 130° noch $1H_2O$. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ über. Ihr Kaliumsalz giebt beim Schmelzen mit Kaliumformiat Isophtalsäure. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + ^1/_2H_2O$. Feine, weiche Nadeln. — $Ba_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 7H_2O$. Kleine Prismen. — Das saure Salz $Ba.C_7H_4S_2O_8 + 2H_2O$ wird durch Zusatz von Salzsäure zum neutralen Salz erhalten. Es fällt in mikroskopischen Nadeln nieder und eignet sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, zur Reindarstellung der Disulfobenzoësäure. — $Cu_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

2. β-Säure ($CO_2H:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Toluoldisulfonsäure mit Chromsäuregemisch (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088; FAHLBERG, *Am.* 2, 188). — *Darstellung.* Man giefst 24 ccm Vitriolöl in eine Lösung von 8 Thln. toluoldisulfonsaurem Baryum und 16 Thln. $K_2C_2O_7$ in 44 Thln. Wasser, behandelt die Lösung nach einander mit $CaCO_3$, Barythydrat und CO_2 und dampft das letzte Filtrat, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, zur Trockne ab. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nimmt das Ungelöste in Wasser auf, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag H_2S und stellt aus der freien Säure das Dikaliumsalz dar (BRUNNER, *J.* 1879, 759).

Grofse Krystalle (aus conc. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 285° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in eine Dioxybenzoësäure und bei höherer Temperatur (über 250°) in Resorcin über.

Salze: BRUNNER. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Grofse, spröde Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure das schwerlösliche und sehr gut krystallisirende saure Salz $K_2.C_7H_4S_2O_8 + H_2O$. Dieses bildet grofse, rhombische Krystalle; löst sich in kaltem Wasser schwerer als in heifsem; unlöslich in Alkohol (F.). — Das neutrale Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische, krümliche Massen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (BL.). — Das saure Baryumsalz ist auch nicht schwer löslich in Wasser (BL.). — Das neutrale (?) Calciumsalz bildet feine, leicht lösliche Nadeln (BR.). — Das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Baryumsalz hält $7H_2O$; das Kupfersalz bildet mikroskopische Krystalle und hält $7H_2O$ (BRUNNER).

Disulfaminbenzoësäure $C_7H_8N_2S_2O_6 = (NH_2.SO_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in

Wasser und das Anhydrid (Sulfaminbenzoësäuresulfinid) $C_7H_6N_2S_2O_5 = (SO_2.NH_2).C_6H_3\langle{}^{SO_2.NH}_{CO}\rangle$. Entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. *α*-Toluoldisulfonsäureamid mit der Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (FAHLBERG, *Am.* 2, 185).

Das Sulfinid $C_7H_6N_2S_2O_5$ krystallisirt aus verdünnten, wässrigen Lösungen in kleinen, rhombischen Tafeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich als Krystallpulver ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter Salzsäure; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure in NH_3 und Sulfaminsulfobenzoësäure und beim Erhitzen mit HCl auf 150—170° glatt in NH_4Cl und Disulfobenzoësäure (Darstellung dieser Säure). — Die Salze sind amorph. — $Ca(C_7H_7N_2S_2O_6)_2$ (bei 120°). Syrup. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7N_2S_2O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und HCl (F.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether.

Sulfaminsulfobenzoësäure $C_7H_7NS_2O_7=(NH_2SO_2).C_6H_3(HSO_3).CO_2H(CO_2H:SO_3H:SO_2.NH_2 = 1:2:4)$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Stunden lang Sulfaminbenzoësäuresulfinid mit verd. Salzsäure (FAHLBERG, *Am.* 2, 193). — Große Krystalle. Schmelzp.: 165°. Aeußerst leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Salzsäure; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $K.C_7H_6NS_2O_7$. Rhombische Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorsulfobenzoësäuren $C_7H_5ClSO_5 = SO_3H.C_6H_3Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorbenzoësulfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Chlortoluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 792). — $K.C_7H_4ClSO_5 + H_2O$. Lange feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Warzen. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Warzen.

2. m-Chlorbenzoësulfonsäure. *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf m-Chlorbenzoësäure, giebt zu der entstandenen dickflüssigen Masse etwas Vitriolöl hinzu und erwärmt einige Zeit gelinde. Dann gießt man das Produkt in Wasser und sättigt die von der gefällten Chlorbenzoësäure abfiltrirte Lösung mit $PbCO_3$. Das Bleisalz wird aus Wasser umkrystallisirt (OTTO, *A.* 123, 216). — Die freie Säure krystallisirt in langen, wasserhaltigen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit 2 Mol. PCl_5 liefert sie Dichlorbenzoylchlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$.

$K_2.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_7H_4ClSO_5 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $Ca(C_7H_4ClSO_5)_2 + 3H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallrinden; — $Ba(C_7H_4ClSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Das saure Bleisalz ist viel leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz.

Amid $C_7H_7ClN_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak. — Kleine Krystallkörner. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol.

3. p-Chlorbenzoësulfonsäure. *Darstellung.* Man erhitzt 8 Stunden lang p-Chlorbenzoësäure mit einer Lösung von krystallisirter Schwefelsäure in wenig rauchender Schwefelsäure auf 120—130° (CÖLLEN, *A.* 191, 29). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Sie hält $3H_2O$. In Alkohol und Aether ist sie wenig löslich.

$Na.C_7H_4ClSO_5 + 2H_2O$. — $Mg.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Große, in Wasser schwer lösliche Tafeln. — $Zn.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Cu.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3ClSO_5 + H_2O$.

Chlorid $C_7H_4ClSO_4.Cl$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—150°.

Bromsulfobenzoësäuren $C_7H_5BrSO_5 = SO_3H.C_6H_3Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoësulfonsäure. *Darstellung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird mit Chlromsäuregemisch (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 4 Thle. H_2O) anhaltend (12 Tage lang) gekocht, bis Grünfärbung der Lösung eintritt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad stark ein und neutralisirt dann mit $BaCO_3$. Es krystallisirt nun zunächst bromtoluolsulfonsaures Baryum aus, später folgt das Kaliumsalz der Bromsulfobenzoësäure (RETSCHY, *A.* 169, 45). — $K.C_7H_4BrSO_5 + {}^1/_2H_2O$. Große Blätter. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

2. m-Brombenzoësulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure und SO_3 (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295). — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in, mit etwas rauchender Schwefelsäure angerührte, Brombenzoësäure und erhitzt das flüssige Produkt einige Tage lang auf 180° (BÖTTINGER, *B.* 7, 1779). — Durch Natriumamalgam wird der m-Bromsulfonbenzoësäure leicht das Brom entzogen (B.). — Verhalten gegen Kaliumformiat: BÖTTINGER,

B. 9, 178. — Salze: ROETERS, *Z.* 1871, 67. — $Na.C_7H_4BrSO_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. — $Ca.C_7H_3BrSO_5 + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol; — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + xH_2O$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_7H_3BrSO_5$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5$. Nadeln.

Chlorid $C_7H_3BrSO_3.Cl_2$. Flüssig. Wird von Zinn und Salzsäure zu Bromthioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_2S$ reducirt.

3. p-Brombenzoë-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-o-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (WEISS, *A.* 169, 26). — Die freie Säure bildet eine sehr lösliche Krystallmasse. — $Ca.C_7H_3BrSO_5$. Aeufserst lösliche, mikroskopische Blättchen. — $Ba.C_7H_3Br_3SO_5$. Sehr lösliche, kleine Nadeln.

4. p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol-m-Sulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 12). — $K.C_7H_4BrSO_5 + H_2O$. Lange feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + {}^1/_2H_2O$. Dünne Blättchen. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Nadeln.

5. Säure aus p-Brombenzoësäure und SO_3 (BÖTTINGER, *A.* 191, 13). Diese Säure muss mit einer der obigen p-Bromsulfonbenzoësäuren identisch sein. — *Darstellung.* Wie bei p-Chlorbenzoësulfonsäure. — Die freie Säure krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird nicht nur das Brom eliminirt, sondern auch die Sulfogruppe reducirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint dieselbe Dioxybenzoësäure zu entstehen, wie aus α-Disulfobenzoësäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat werden kleine Mengen Benzoësäure, Iso- und Terephtalsäure gebildet.

$Na.C_7H_4BrSO_5 + 2H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 7H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Krystalle. — $Cu.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$.

Chloride $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). *Darstellung.* Man mengt (1 Mol.) des Natriumsalzes mit (4 Mol.) PCl_5, giefst, nach beendeter Reaktion, das Produkt in Wasser und wäscht das niederfallende Oel mit Wasser, wobei es bald erstarrt. Zerreibt man jetzt die Masse mit trocknem Aether, so bleibt ein Theil (α-Chlorid) ungelöst. Das ätherische Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine gelbweifse, leicht schmelzende Masse (β-Chlorid).

Das α-Chlorid $C_7H_4BrSO_4.Cl$ krystallisirt in Nadeln, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Beim Lösen des Chlorids in Alkohol erhält man

p-Bromsulfobenzoëäthylestersäure $C_2H_5O.C_7H_3BrSO_3.OH$. Dieselbe krystallisirt in Blättchen. Schmelzp.: 84°. Löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

α-Bromsulfobenzaminsäure $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. *Bildung.* Entsteht aus dem α-Chlorid und alkoholischem Ammoniak. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba(C_7H_5BrNSO_4)_2 + 12H_2O$. Kleine Krystalle.

β-Chlorid $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?) Dasselbe wurde nicht rein erhalten. Behandelt man es mit Alkohol, so resultiren bei 75° schmelzende Blättchen eines Esters, der sich leicht in Alkalien löst.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das β-Chlorid entsteht

β-Bromsulfobenzaminsäureester $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OC_2H_5$. Derselbe krystallisirt aus wässrigem NH_3 in langen Nadeln. Schmelzp.: 128°. Ziemlich schwer löslich selbst in heifsem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser. Aus der Lösung des Esters in verdünnter heifser Natronlauge fällt Salzsäure:

β-Bromsulfobenzaminsäure $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 262°.

Giebt man zu einer Lösung des rohen Chloridgemenges (α und β) in Alkohol Zinkstaub, so entstehen p-Brombenzoësulfinsäure und p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd. Um beide Körper zu trennen, verdunstet man die alkoholische Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen. Hierbei löst sich

p-Brombenzoësulfinsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$. Krystallisirt aus einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten, heifsen, wässrigen Lösung in langen Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245°. — $Ca(C_7H_4BrSO_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser; — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd $C_7H_5BrSO_3 = SO_2H.C_6H_3Br.COH$ löst sich in warmem Wasser. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich ein Theil desselben in flüssigem Zustande ab. — Lange breite Spiefse. Schmelzp.: 131°. Löst sich in conc.,

warmem, Natriumdisulfit unter Bildung eines bei 75° schmelzenden und in langen Nadeln krystallisirenden Doppelsalzes. Einbasische Säure. — $Ba(C_7H_4BrSO_3)_2 + 5H_2O$. Große Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Die Bildung von p-Brombenzoësulfinsäure aus p-Bromsulfobenzoësäurechlorid deutet auf die Gegenwart von $SO_2Cl.C_6H_3Br.CO_2H$ in dem Chloride. Der Aldehyd entsteht sehr wahrscheinlich aus dem Chloride $SO_2Cl.C_6H_3Br.COCl$.

Nitrosulfobenzoësäuren $C_7H_5NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2H$.

1. Nitro-m-Sulfobenzoësäure. *Darstellung.* Beim Eintragen von trockner m-Sulfobenzoësäure oder Sulfobenzaminsäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. conc. Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 27). — Die freie Säure krystallisirt. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 1^1/_2H_2O$ und $+ 3H_2O$. Warzen; — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Kleine, prismatische Krystalle.

2. Nitro-p-Sulfobenzoësäure. *Darstellung.* Man kocht p-Sulfobenzaminsäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (REMSEN, *A.* 178, 288). — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Amidosulfobenzoësäuren $C_7H_7NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. 1. Säure aus Nitro-m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Bei anhaltendem Digeriren von Nitro-m-Sulfobenzoësäure mit wässrigem Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 29). — Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Reagirt stark sauer. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich mit Basen aber nicht mit Säuren.

2. Säuren aus m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure oder von Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ mit rauchender Schwefelsäure auf 170° entstehen zwei isomere Amidosulfobenzoësäuren, welche man durch fraktionnirtes Krystallisiren ihrer Baryumsalze trennt. Die β-Säure des leichter löslichen Baryumsalzes entsteht in überwiegender Menge (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244)

α-Säure $C_7H_7NSO_5 + H_2O$. Lange, schmale, vierseitige Blättchen. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige, längliche Tafeln oder Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

β-Säure $C_7H_7NSO_5$. Sechsseitige Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dicke Nadeln oder kleine Säulen.

m-Chlor-o-Amidosulfobenzoësäure $C_7H_6ClNSO_5 = SO_3H.C_6H_2Cl(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Chlor-o-Amidobenzoësäure und rauchender Schwefelsäure (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113). — $Ba.C_7H_4ClNSO_5$. Warzen.

p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenyltolylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4(CH_3)$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$, gelöst in viel Wasser (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 119). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Leichter löslich in heißem Alkohol, Benzol und besonders in heißem Nitrobenzol. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlösliche Niederschläge. — $Ag.C_{13}H_9SO_4$. Flockiger Niederschlag.

Sulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{10}SO_6 = SO_2.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Sulfotoluid $SO_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit $KMnO_4$ (MICHAEL, ADAIR). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr wenig löslich bei Siedehitze. Leichter löslich in heißem Nitrobenzol. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger Niederschlag.

Diamidosulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = SO_2.[C_6H_3(NH_2).CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Amidobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170—190° (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus heißem Wasser). Schmilzt über 350°. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. — Das Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2SO_6$. Kleine Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Selenbenzoësäure C_7H_6OSe. Bis jetzt ist nur das **Amid** $C_6H_5.CSe.NH_2$ dieser Säure dargestellt worden. Man erhält es beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol (DECHEND, *B.* 7, 1273). — Es krystallisirt aus Aether in langen, goldglänzenden Nadeln. Jod wirkt darauf ein unter Bildung eines in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol leicht löslichen Körpers $C_{14}H_{10}N_2Se$ (?).

Benzoylirte Säuren.

1. **Hippursäure** (Benzoylamidoessigsäure, Benzoylglycin). $C_9H_9NO_3 =$

$NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Harn der Pflanzenfresser. Der Nachmittagsharn von auf die Weide gehenden Kühen ist sehr reich an Hippursäure (KRAUT, *J.* 1858, 573). Ochsenharn hält am meisten Hippursäure (2,1—2,7 %) bei der Fütterung mit Hafer- und Weizenstroh, unter geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot. Bei Wiesenheu hält der Harn nur 1,2—1,4 % Hippursäure (HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* 124, 200). [Wiesenheu enthält Chinasäure und daher entsteht vielleicht die Hippursäure im Harn, bei Heufütterung, aus dieser Säure (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 309). Bei Herbivoren, aber nicht bei Hunden, tritt in der That, nach dem Eingeben von Chinasäure, im Harn Hippursäure auf, aber nur in kleiner Menge. Die Hauptmenge der Chinasäure wird unverändert wieder abgeschieden (STADELMANN, *J.* 1879, 982)]. — Pferdeharn hält viel Hippursäure, namentlich bei nicht zu anstrengender Arbeit der Thiere (LIEBIG); im entgegengesetzten Falle hält der Harn Benzoësäure. — Kameelharn ist sehr reich an Hippursäure (SCHWARZ, *A.* 54, 32). — Der Harn von Kaninchen (WEISKE, WILDT, PFEIFFER, *B.* 6, 1410) und von Schafen (HOFMEISTER, *J.* 1873, 870) hält bedeutend mehr Hippursäure (Schafharn: 30 g täglich) bei Wiesenheufütterung, als bei Grünkleefütterung. Im Kaninchenharn auch viel bei Fütterung mit Weizenkleie, Leinölkuchen, Hafer, Roggenstroh und Gräsern (WEISMANN, *J.* 1858, 575). — Normaler Menschenharn hält nur wenig Hippursäure (etwa 1 g täglich. (HALLWACHS, *A.* 106, 164). Bei theilweise vegetabilischer Nahrung ist im Harn etwas mehr Hippursäure vorhanden (täglich 2,5 g), als bei rein animalischer Kost (WEISMANN, *J.* 1858, 572). Durch den Genuss gelber Pflaumen steigt der Hippursäuregehalt des Harns (THUDICHUM, *J.* 1863, 656), wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Benzoylkörpern in den Pflaumen; in den Preifselbeeren ist direkt Benzoësäure aufgefunden worden (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 312). — Im Hundeharn (SALKOWSKI, *B.* 11, 500). — Hippursäure findet sich im Ochsenblute (VERDEIL, DOLLFUSS, *A.* 74, 214). In den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyosis (SCHLOSSBERGER, *A.* 93, 347). — *Bildung.* Benzoësäure, innerlich eingenommen, wird im Harn als Hippursäure ausgeschieden (BOUIS, URE, *Berz. Jahresb.* 22, 567). Ebenso verhalten sich Zimmtsäure (ERDMANN, MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 23, 646), Chinasäure (LAUTERMANN, *A.* 125, 12), Mandelsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 349), Toluol (NAUNYN, SCHULTZEN, *Z.* 1868, 29). Nimmt man m-Chlorbenzoësäure ein, so tritt im Harn Chlorhippursäure auf; führt man Homologe der Benzoësäure (z. B. Toluylsäure) in den Organismen ein, so werden auch Homologe der Hippursäure im Harn ausgeschieden. Dem Organismus kommt also ganz allgemein die Fähigkeit zu, an Körper aus der Benzoëreihe die Elemente der Amidoessigsäure anzulagern. Beim Hunde geschieht diese Bildung in der lebenden (HOFMANN, *J.* 1877, 976) Niere (SCHMIEDEBERG, BUNGE, *J.* 1876, 66); beim Pflanzenfresser (Kaninchen) aber auch ohne Vermittelung der Niere. (SALOMON, *H.* 3, 365), wahrscheinlich in der Leber oder dem Darme (JAARSVELD, STOKVIS, *J. Th.* 1879, 356). Hippursäure entsteht bei wiederholtem Durchleiten der gemischten Lösungen von Glycin und Natriumbenzoat mit Blut durch eine auspräparirte Hundeniere (KOCHS, *J. Th.* 1879, 314). Im menschlichen Organismus ist die Fähigkeit, Benzoësäure in Hippursäure umzuwandeln, bei Nierenaffektion gestört oder aufgehoben (JAARSVELD, STOKVIS). — Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_3$ geht in den Harn ebenfalls als Hippursäure über. Da erstere Säure bei der pankreatischen Fäulniss von Albuminaten auftritt, so entsteht Hippursäure im Organismus auch aus Albuminaten, und daraus erklärt sich das Auftreten der Hippursäure im Harn bei Fleischnahrung oder beim Hungern. Auch die Hippursäure der Pflanzenfresser dürfte zum Theil aus Albuminaten hervorgehen (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). Künstlich lässt sich Hippursäure erhalten beim Erhitzen von amidoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid auf 120° (DESSAIGNES, *A.* 87, 326). $[CH_2(NH_2).CO_2]_2Zn + 2C_7H_5OCl = [CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2]_2Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen, aufser Hippursäure, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (Schmelzp.: 206,5°) und eine Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] 24, 239). Wie Hippursäure, liefern auch diese beiden Körper, beim Kochen mit Säuren Glycin und Benzoësäure. — Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycin auf 160° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 367). Durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure auf 160° (JAZUKOWITZSCH, *Z.* 1867, 466). $C_7H_5O.NH_2 + ClCH_2.CO_2H = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + HCl$. — *Darstellung.* Pferde- oder Kuhharn wird mit Kalkmilch versetzt, aufgekocht, colirt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure, stark eingedampft und dann mit Salzsäure übersättigt (GREGORY, *A.* 63, 125). — Die rohe Hippursäure ist stark gefärbt. Zu ihrer Reinigung löst man sie in warmem Chlorwasser (DAUBER, *A.* 74, 202) oder behandelt sie, in wässriger Lösung, mit Chlorkalk (CONRAD, *J pr.* [2] 15, 244). Zweckmässiger ist es (1 Thl.) Hippursäure mit gleich viel Wasser anzurühren, ⅓ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzuzufügen und nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, abzufiltriren (HUTSTEIN, *J.* 1851, 453). Oder man löst Hippursäure in heifser verdünnter Natronlauge und giebt Chamäleonlösung hinzu, bis auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle gefällt werden (GÖSSMANN, *A.* 99,

374; CONRAD). Die schließlich gefällte Säure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Lange, rhombische Säulen (DAUBER). Schmelzp.: 187,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 245). Spec. Gew. = 1,308 (SCHABUS, *J.* 1850, 410). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 600 Thln. Wasser von 0° (LIEBIG). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löslich in Essigäther (Extraktion der Hippursäure aus Harz). Unlöslich in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Benzoësäure). Löslich in 50 Thln. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thln. beim Siedepunkt (CAMPANI, *B.* 11, 1247). Hippursäure löst sich schwer in kochendem Chloroform CURTIUS). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in Benzoësäure, Benzonitril und Harze (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133). Beim Glühen mit CaO wird NH_3 und Benzonitril gebildet, beim Glühen mit $Ba(OH)_2$: Benzol, NH_3 und Methylamin (KRAUT, *J.* 1863, 348; vrgl. CONRAD). Wird bei langem Kochen mit Kali oder Natron in Glycin und Benzoësäure gespalten. Ebenso, aber rascher, wirken starke Mineralsäuren und auch Oxalsäure (DESSAIGNES). Salpetrige Säure oder Hypochlorite erzeugen Benzoylglykolsäure. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen Benzamid und CO_2 (FEHLING, *A.* 28, 48). Bei der Oxydation durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure werden Hipparin und Hipparaffin (s. S. 1155) gebildet. Ozon oxydirt zu Benzoësäure und Essigsäure (GORUP, *A.* 125, 217). Beim Kochen mit $KMnO_4$ und Kalilauge entweicht aller Stickstoff als NH_3 (WANKLYN, CHAPMAN, *J.* 1868, 296). Beim Erhitzen von Hippursäure mit conc. Chlorzinklösung auf 120° entstehen Benzoësäure und Glycin. Destillirt man aber Hippursäure mit trocknem Chlorzink, so erhält man CO_2 und Benzonitril (GÖSSMANN, *A.* 100, 69). Beim Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Substitutionsprodukte. Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitrohippursäure. — Verhalten der Hippursäure zu Natriumamalgam — s. S. 1156.

Salze: SCHWARZ, *A.* 54, 33. Die Hippursäure ist eine kräftige Säure: sie löst Zink unter Wasserstoffentwicklung. — $NH_4.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Na.C_9H_8NO_3$. — $K.C_9H_8NO_3 + H_2O$; — $K.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen; spec. Gew. = 1,318 (SCHABUS, *J.* 1850, 411). Löslich in 18 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallkrusten. — Doppelsalz mit Baryumbenzoat $C_7H_5O_2.Ba.C_9H_8NO_3 + 5H_2O$ (SCHWARZ, *A.* 75, 192). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Thln. Wasser von 17,5°; in 4 Thle. bei 100°; in 60,5 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,82) bei 17,5° (LÖWE, *J.* 1855, 536). — $Ce.\bar{A}_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $La.\bar{A}_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; krystallisirt auch mit $3H_2O$ in Blättern. Schwerlöslich in kochendem Wasser. — Hippursaure Alkalien geben mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol. Formel: $Fe(C_9H_8NO_3)_3$ (bei 100°) (R. WREDEN, *J.* 1859, 700). SALKOWSKI, (*J.* 1867, 429) giebt die Formel $Fe(C_9H_8NO_3)_2(OH)$. Nach PUTZ (*J.* 1877, 795) ist die Zusammensetzung eine schwankende. Je verdünnter die Lösung ist, aus welcher der Niederschlag entstand, um so basischer ist das niederfallende Salz. — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ni.A_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_9H_8NO_3$. *Bildung.* Aus Hippursäure, Holzgeist und Salzsäure (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). — Prismen. Schmelzp.: 80,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 247). Zersetzt sich bei 250° unter Entwickelung von NH_3 und Benzonitril. Löslich in 120 Thln. kaltem Wasser und in 60 Thln. Wasser von 30° (J., SCH.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_2H_5.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 60,5° (CONRAD). Destillirt oberhalb 180° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. = 1,043 bei 23° (STENHOUSE, *A.* 31, 149). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Alkohol.

Butylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_4H_9.C_9H_8NO_3$. Prismen. Schmelzp.: 40—41° (CAMPANI, BIZZARRI, *Bl.* 34, 527).

Isobutylester $C_4H_9.C_9H_8NO_3$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45—46° (CAMPANI, BIZZARRI).

Isoamylester $C_{14}H_{19}NO_3 = C_5H_{11}.C_9H_8NO_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodisoamyl bei 150—160° (CAMPANI, *B.* 11, 1247). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 27—28°.

Chlorid. Bei der Destillation von (1 Mol.) Hippursäure mit (2 Mol.) PCl_5 gehen zunächst $POCl_3$ und Benzoylchlorid über, dann folgen Krystalle C_9H_6ClNO und zuletzt die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ (SCHWANERT, *A.* 112, 59). $C_9H_9NO_3 + 2PCl_5 = C_9H_6ClNO + 2POCl_3 + 3HCl$. — Das Chlorid $C_9H_6ClNO = C_9H_5O.N\langle{}^{CN}_{CCl}$ (?) bildet flache, vierseitige, mono-

kline Säulen. Schmelzp.: 40—50°. Siedet unzersetzt bei 220°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali nicht angegriffen. Bei anhaltendem Schmelzen mit Kali werden NH_3 und Benzoësäure gebildet. Absorbirt trocknes Salzsäuregas: die entstehende Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. — Das Chlorid $C_9H_5Cl_4NO$ wird nur in kleiner Menge erhalten. Es löst sich leicht in Aether und scheidet sich daraus in Krystallen ab.

Benzoëhippursäureanhydrid $C_{16}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus hippursaurem Silber und Benzoylchlorid, in Gegenwart von Aether (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 107). — Braunes, weiches Harz; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Hippursäureamid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_9H_8NO_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen von Hippursäureester mit conc. wässrigem Ammoniak (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). Beim Erhitzen von Hippursäure im Ammoniakstrome auf 150—160° wird nur wenig Amid gebildet (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 248). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 183° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, löslich in heißem Wasser und Alkohol. Verkohlt oberhalb 200°. Verbindet sich mit Salzsäure. Die Verbindung verliert aber, beim Stehen oder beim Lösen in siedendem Wasser, alle Säure.

m-**Chlorhippursäure** $C_9H_8ClNO_3 = NH(C_7H_4ClO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man trägt $KClO_3$ in ein Gemenge von Hippursäure und conc. Salzsäure ein (OTTO, *A.* 122, 129). m-Chlorbenzoësäure, innerlich eingenommen, scheidet sich im Harn als m-Chlorhippursäure ab (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 346). — Zähe Masse; wird aus den Salzen ölig gefällt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und m-Chlorbenzoësäure.

Salze: OTTO. — $Na.C_9H_7ClNO_3.C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Schmilzt bei 100—120°.

Dichlorhippursäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = NH(C_7H_3Cl_2O).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht bei anhaltendem Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (OTTO). — Zähe Masse; erstarrt bei längerem Stehen unter Wasser körnig-krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser, in heißem viel weniger löslich als Monochlorhippursäure. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und Dichlorbenzoësäure. — $Na.C_9H_6Cl_2NO_3 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$; $+ 9H_2O$ und $+ 10H_2O$. Krusten oder kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, etwas löslich in kaltem Wasser; — $2Pb.\bar{A}_2 + PbO$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Gelbliches Oel.

Bromhippursäuren $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CO_2H$. 1. Aus Hippursäure. *Bildung.* Beim Kochen von Hippursäure mit Alkohol und Brom (MAIER, *Z.* 1865, 415). — Feine Nadeln. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $Ca(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln.

2. p-Bromhippursäure. *Bildung.* Tritt im Harn, neben p-Brombenzoësäure auf, beim Füttern eines Hundes mit p-Bromtoluol (PREUSSE, *H.* 5, 63). Wird von der p-Brombenzoësäure durch Ligroïn getrennt. — Flache Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt durch kochende Salzsäure in Glycin und p-Brombenzoësäure.

$Ba(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodhippursäuren $C_9H_8JNO_3 = NH(C_7H_4JO).CH_2.CO_2H$. 1. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure (MAIER). — Zersetzt sich unter Abscheidung von Jod bei 90°. Alle Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich.

2. Eine isomere Jodhippursäure entsteht beim Behandeln von Diazohippursäuresulfat mit Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *B.* 1, 190). — Blättchen. Sehr beständig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol oder Aether.

Nitrohippursäuren $C_9H_8N_2O_5 = NH[C_7H_4(NO_2)O]CH_2.CO_2H$. 1. m-Nitrohippursäure. *Bildung.* Beim Einnehmen von m-Nitrobenzoësäure tritt m-Nitrohippursäure im Harn auf; beim Behandeln von Hippursäure mit Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 100). — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in einem abgekühlten Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl und lässt die Lösung so lange stehen, bis auf Zusatz von Wasser keine Hippursäure mehr gefällt wird. Dann ver-

dünnt man mit Wasser, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist und lässt einige Zeit in der Kälte stehen oder stumpft die freie Säure durch Soda oder Kalk ab (Vrgl. SCHWANERT, *A.* 112, 69; CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 254). — Nadeln. Schmelzp.: 162° (CONRAD). Löslich in 271 Thln. Wasser von 23° (B.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit rauchender Salzsäure in Glycin und m-Nitrobenzoësäure.

Salze: BERTAGNINI. — $Ca(C_9H_7N_2O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (SCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag, löslich in heifsem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

2. p-Nitrohippursäure. *Bildung.* p-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn zum Theil als p-Nitrobenzoësäure, gröfstentheils aber als p-Nitrohippursäure über (JAFFÉ *B.* 7, 1673). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des Harns wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, um p-Nitrobenzoësäure auszuziehen. Den Rückstand schüttelt man mit Aetheralkohol. Hierbei wird p-nitrohippursaurer Harnstoff zum Theil ausgezogen, zum Theil krystallinisch gefällt.

p-Nitrohippursäure scheidet sich aus heifsem Wasser in öligen Tropfen aus, die allmählich zu grofsen, orangerothen Prismen erstarren. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und p-Nitrobenzoësäure. — $Ba(C_9H_7N_2O_5)_2 + 4H_2O$. Zolllange, gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

p-Nitrohippursaurer Harnstoff $C_9H_8N_2O_5.CH_4N_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 179—180° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in trocknem Aether. Reagirt sauer. Beim Behandeln mit $BaCO_3$ u. s. w. entstehen nitrohippursaure Salze und Harnstoff. Die Verbindung lässt sich künstlich darstellen durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Harnstoff und p-Nitrohippursäure.

m-Amidohippursäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH[C_7H_4(NH_2)O].CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrohippursäure mit Schwefelammonium, in der Wärme (SCHWANERT, *A.* 112, 70). — m-Amidohippursäure krystallisirt bald in Blättchen, bald in Nädelchen, wahrscheinlich infolge eines wechselnden Wassergehaltes. Das Krystallwasser entweicht bei 120—130°, aber nicht über Schwefelsäure. Schmelzp.: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 258). Löslich in 360—370 Thln. Wasser von 20°, in 1200 Thln. absolutem Alkohol bei 15°. Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist. Verbindet sich mit Mineralsäuren; das salzsaure Salz verliert aber beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure einen Theil der Säure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und m-Amidobenzoësäure.

Uramidohippursäure $C_{10}H_{11}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Warzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure in Glycin und Uramidobenzoësäure. $C_{10}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_8H_8N_2O_3$. — $Ag.C_{10}H_{10}N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Carboxamidohippursäure $C_{19}H_{18}N_4O_7$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Schmelzen von m-Amidohippursäure mit Harnstoff, neben Uramidohippursäure (GRIESS). — Blättchen oder sechsseitige Täfelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_{19}H_{16}N_4O_7$. Nadeln.

Diazohippursäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaure m-Amidohippursäure entsteht Diazohippursäurenitrat $C_9H_8N_3O_3.NO_3$. Behandelt man dieses mit einer Lösung von Brom und Bromwasserstoffsäure, so erhält man das Perbromid $C_9H_8N_3O_3.Br_3$. Dasselbe krystallisirt in gelben Prismen. Es geht bei der Einwirkung von Ammoniak über in

Diazohippursäureimid $C_9H_8N_4O_3$. Schmale Tafeln oder Nadeln (GRIESS, *Z.* 1867, 165).

m-Oxyhippursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diazohippursäuresulfat mit Wasser (GRIESS, *B.* 1, 190). — Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit conc. Salzsäure in Glycin und m-Oxybenzoësäure (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 259).

Sulfohippursäure $C_9H_9NSO_6 = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.CH_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Hippursäure (SCHWANERT, *A.* 112, 66). — Warzige Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht sofort Sulfobenzoësäure. — $Ba.C_9H_7NSO_6 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. — $Pb.C_9H_7NSO_6.PbO$.

Oxydationsprodukte der Hippursäure. Bei der Behandlung von Hippursäure amit Bleisuperoxyd und verd. H_2SO_4 entstehen Hipparaffin-Aethylidendibenzamid) (S. 1103) (SCHWARZ, *A.* 75, 201) und Hipparin (MAIER, *A.* 127, 161). — *Dar-*

stellung. Man rührt Hippursäure mit verd. H_2SO_4 zum Brei, giebt PbO_2 hinzu und lässt 12—24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Dann wird filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, das Zurückbleibende mit Sodalösung gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht. Hipparin geht in in Lösung, Hipparaffin bleibt zurück (MAIER).

Hipparin $C_8H_9NO_2$. Große Nadeln. Schmelzp.: 45,7°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Reduktionsprodukte der Hippursäure. 1. *In saurer Lösung.* Wirkt Natriumamalgam auf eine wässrige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von Hippursäure ein, so entstehen Benzylalkohol, Glycin, eine krystallinische Substanz $C_{14}H_{14}O_2$ und eine schleimige Säure $C_9H_{13}NO_2$ (?) (HERRMANN, *A.* 133, 335).

2. *In alkalischer Lösung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst conc. Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht zunächst Hydrobenzursäure und zuletzt Hydrobenzylursäure (OTTO, *A.* 134, 303). — Man fällt die Säuren aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und behandelt das ölige Gemenge mit alkoholfreiem Aether. Hierbei löst sich Hydrobenzylursäure, während Hydrobenzursäure ungelöst bleibt.

Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$. Terpentinähnliche, gelbliche Masse. Unlöslich in Aether und in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in heißem absolutem Alkohol. Erstarrt nach monatelangem Stehen krystallinisch. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Glycin. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Glycin und eine ölige, zweibasische Säure $C_{14}H_8O_4$ (?). — Die Lösung der Hydrobenzursäure in NH_3 giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die beim Kochen mit Wasser einen Theil ihrer Säure verlieren.

Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$. Hydrobenzursäure zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrobenzylursäure und Glycin. $C_{18}H_{24}N_2O_6 + 2H = C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_5NO_2$. — Gelbliches, sehr allmählich erstarrendes Oel. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Geht bei längerem Stehen an der Luft in Hydroxybenzylursäure über. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Glycin, Benzylalkohol und Hydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2$. $C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_7(OH) + C_7H_{10}O_2$. Beim Kochen mit Salzsäure werden Glycin, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und eine unbeständige Säure $C_{14}H_{14}O_3$, die leicht in die Säure $C_{14}H_{18}O_3$ übergeht, gebildet.

Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzylursäure mit Alkalien an der Luft, auch bei längerem Stehen der Säure für sich. — Wachsweiche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 60—70°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in conc. Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen, mit kirschrother Farbe. Geht bei längerem Stehen im Exsiccator in eine Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ über. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Benzylalkohol, Glycin und die Säure $C_{14}H_{18}O_5$. — $Ca.C_{16}H_{19}NO_5 + 3H_2O$. Krystallisirt schwierig in kleinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Säure $C_{16}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Entsteht durch Wasserentziehung aus Hydroxybenzylursäure und geht, bei längerer Berührung mit Wasser, wieder in diese Säure über. Schmelzp.: 70—75°. — $Ca.C_{16}H_{17}NO_4 + 3H_2O$. Löst sich in Wasser schwieriger als hydroxybenzylursaures Calcium.

2. **Benzoyldiamidovaleriansäure** $(C_7H_5O.NH).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ — s. Benzoylornithin S. 788.

Dibenzoyldiamidovaleriansäure $(C_7H_5O.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ — s. Ornithursäure S. 787.

3. **Benzoylleucin** $C_{13}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_5H_{10}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° entstehen Benzoylleucin und Leucinimid $C_6H_{11}NO$. Ersteres löst sich in Aether, Letzteres nicht (DESTREM, *Bl.* 30, 481). — Körner, löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5 = (C_{13}H_{16}NO_2)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Leucinanhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100°. Man wäscht die Masse mit warmem Wasser und kocht dann mit Alkohol aus, der nur das Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5$ auflöst (DESTREM, *Bl.* 30, 561). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem Wasser in Benzoësäure und Leucinanhydrid gespalten.

4. **Benzoylglykolsäure** $C_9H_8O_4 = C_7H_5O.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippursäure. $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH_3 + C_9H_8O_4$ (STRECKER, *A.* 68, 54). Bromessigsäure und Silberbenzoat setzen sich nicht um in AgBr und Benzoylglykolsäure, man erhält vielmehr Glykolid. $C_2H_3BrO_2 + Ag.C_7H_5O_2 = AgBr +$

$C_9H_8O_4 + C_7H_6O_2$ (REINECKE, *Z.* 1865, 117). — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet, unter Abkühlen, einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch. Hört die Gasentwicklung auf, so neutralisirt man genau mit Salzsäure, dampft ein und fällt mit Salzsäure. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt (GÖSSMANN, *A.* 90, 181). — Grofse Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Mineralsäuren, in Benzoësäure und Glykolsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam, auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure, entstehen Benzoleïnsäure $C_9H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{18}H_{24}O_7$ (OTTO, *A.* 145, 350).

Salze: SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 24. — $Na.C_9H_7O_4 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,36 Thle. Salz; beim Kochen lösen 100 Thle. Wasser 13,26 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Schmilzt zum Theil bei 100°; — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}_3.Fe_2(OH)_3 + 12H_2O$. Fleischrother Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5.C_9H_7O_4$. *Darstellung.* Aequivalente Mengen Chloressigsäureester und trocknes Natriumbenzoat werden auf 180—190° erhitzt (ANDREJEW, *A.* 133, 284). — Flüssig. Siedep.: 277—279° (cor. = 286,4—288,4°); spec. Gew. = 1,1509 bei 20,4°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali leicht in Alkohol, Benzoësäure und Glykolsäure.

5. **Benzoylmilchsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit Benzoësäure auf 180° (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 42). Beim Erhitzen von Milchsäure oder trocknem Calciumlaktat mit Benzoylchlorid auf 110° (WISLICENUS, *A.* 133, 277). — Tafel- oder speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 112° Löslich in 400 Thln. kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Benzoësäure und Glykolsäure, schneller beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. — Verhalten und Salze: STRECKER, *A.* 91, 360. — $Ba(C_{10}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Dünne, sechsseitige Blättchen. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5.C_{10}H_9O_4$. *Darstellung.* Aus Milchsäureester und Benzoylchlorid bei 100° (WISLICENUS, *A.* 133, 272). — Flüssig. Siedep.: 288° (cor.). Zerfällt beim Erhitzen mit 3—5 Vol. Wasser auf 150° in Benzoësäureester und Milchsäure. Wird beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol, Benzoësäure und Milchsäure zerlegt. Mit NH_3 entsteht das Amid der Benzoylmilchsäure.

Hydrat (Oelige Benzoylmilchsäure) $C_{10}H_{12}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei allen Darstellungen der Benzoylmilchsäure. Löst man die rohe Säure in heifsem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten stets ölige Tropfen, neben der krystallisirten Säure, ab. Durch Abpressen des Gemenges zwischen Fliefspapier und Ausziehen des Papiers mit Aether gewinnt man das Oel rein. — Beim Neutralisiren des öligen Hydrates mit Basen erhält man Salze der gewöhnlichen Benzoylmilchsäure. Bleibt das Hydrat längere Zeit in feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Benzoësäure und Milchsäure. In trockner Luft geht es sehr langsam in krystallisirte Benzoylmilchsäure über.

Amid $C_{10}H_9O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester der Benzoylmilchsäure und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (WISLICENUS). — Warzen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Aetzkali in NH_3, Benzoësäure und Milchsäure. Geht bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak in Benzamid und Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ über.

Dibenzoyldiamidobenztraubensäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = (C_7H_5O.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Benztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1599). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_{17}H_{16}N_2O_4$. Das Produkt wird in Eis gegossen. — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). Schmilzt bei 172° unter Gasentwickelung. Spurenweise löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, ziemlich leicht in heifsem Aceton. Schmeckt äufserst bitter. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure.

6. **Benzoylcholsäure** $C_{31}H_{44}O_6 = C_{24}H_{39}(C_7H_5O)O_5$. **Aethylester** $C_2H_5.C_{31}H_{43}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholsäureester mit Chlorbenzoyl im Wasserbade (BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Alkohol, Cholsäure und Benzoësäure.

7. **Benzoylweinsäure** $C_{11}H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_7H_5O).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Weinsäure und Benzoësäure auf 150° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 307). — Mikroskopische Krystalle. Löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als Benzoësäure. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Entwickelung von Benzoësäure. — $Ag_2.C_{11}H_8O_7$. Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{18}O_7 = (C_2H_5)_2.C_{11}H_8O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäureester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (PERKIN, *A. Spl.* 5, 275). — Scheidet sich meist ölig aus, wird aber bei längerem Stehen fest und krystallisirt dann in Prismen. Schmelzp.: 64°. Etwas löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Benzoylweinsäureamid (?). Ueberschüssiges alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Weinsäure, Benzoësäure und Alkohol. Nimmt man nur (1 Mol.) Kali und verdünnt den Ester mit Alkohol, so bildet sich neben Benzoylweinsäure

Aethylbenzoweinsäure $C_{13}H_{14}O_7 = CO_2H.C_2H_2O_2(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kali leicht zersetzt, und auch die Salze sind sehr unbeständig.

Acetylbenzoweinsäureester $C_{17}H_{20}O_8 = (CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O_2).CH(C_7H_5O_2).(CO_2.C_2H_5)$. Es gelingt nicht, in Benzoylweinsäureester durch Benzoylchlorid eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, leicht wirkt aber Acetylchlorid, bei 140—150°, ein (PERKIN). — Dickflüssiges Oel. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkoholisches Kali bewirkt völlige Spaltung in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und Weinsäure.

Dibenzoylweinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_7 = C_2H_2(C_7H_5O_2)_2.C_2O_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 174° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol; unlöslich in Wasser. Löst sich in NH_3; aus dieser Lösung wird durch HCl ein bei 140° schmelzender Körper gefällt.

8. **Benzoyltraubensäure** $C_{11}H_{10}O_7 = C_4H_5(C_7H_5O)O_6$. **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_{11}H_8O_7$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und Benzoylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 278). — Krystallisirt schwerer als Benzoylweinsäureester. Schmelzp.: 57°.

9. **Benzoyldesoxalsäureäthylester** $C_{18}H_{22}O_9 = C_2H(C_7H_5O_2)(HO)(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Desoxalsäureäthylester $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$ und Benzoylchlorid bei 100° (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 155). — Oelig.

Dibenzoyldesoxalsäureäthylester $C_{25}H_{26}O_{10} = C_2H(C_7H_5O_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Monobenzoylester und Benzoylchlorid bei 150° (KLEIN). — Sehr zähe Masse.

10. **Benzoylcarbaminsäureäthylester** $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O)CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzoylthiocarbaminsäureester $NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ mit Bleioxyd (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 254). — Kurze Nadeln (aus Alkohol von 40—45%). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in NH_3, CO_2, Alkohol und Benzoësäure. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als Aethylbenzoylcarbaminsäure: $N(C_2H_5.C_7H_5O).CO_2H$. — $K.C_{10}H_{10}NO_3$. Entsteht als körniger Niederschlag beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich nur wenig und unter Zersetzung in kochendem, absolutem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit Alkohol und Bromäthyl entstehen Benzoëester, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und wahrscheinlich Aethylamin (?).

11. **Benzoylthiocarbaminsäure** $C_8H_7NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SH$ (?). **Methylester** $C_9H_9NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SCH_3$ (?). *Bildung.* Beim Uebergießen von Rhodanbenzoyl $C_7H_5O.CNS$ mit wasserfreiem Holzgeist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 330). — Feine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 100° in Holzgeist, Benzamid, H_2S und CO_2. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als $N(CH_3.C_7H_5O).CO.SH$. — $Na.C_9H_8NSO_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine ätherische Lösung des Methylesters mit Natriummethylat $CH_3.ONa$. — Kleine Krystalle. Zerfällt durch Aetzkali oder mit Wasser bei 150° in CO_2, H_2S, NH_3 und Benzoësäure. Mit verdünnter Salzsäure wird Benzamid abgeschieden. Mit den Salzen schwerer Metalle bewirkt der Methylester Fällungen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanbenzoyl mit absolutem Alkohol (MIQUEL). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Rhodankalium in absoluten Alkohol (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 236). Letzteres Verfahren giebt nur eine geringe Ausbeute (MIQUEL). — Lange, gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 73—74°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in starkem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit wässriger Kalilauge in Benzoësäure, Rhodankalium, Alkohol, CO_2, NH_3, H_2S. Beim Erhitzen für sich werden Benzonitril, CO_2 und Mercaptan gebildet. $C_{10}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.CN + CO_2 + C_2H_5.SH$. — $K.C_{10}H_{10}NSO_2$. Kleine Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit Quecksilber-, Blei- und Wismuthsalzen weiße Niederschläge.

Aethylbenzoylthiocarbaminsäureäthylester $C_{12}H_{15}NSO_2 = N(C_7H_5O.C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Digeriren des Kaliumsalzes $K.C_{10}H_{10}NSO_2$ mit absolutem Alkohol und Bromäthyl (LÖSSNER). — Gelbliches, schweres Oel. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Nicht flüchtig; entwickelt schon bei 45° Mercaptan und Benzonitril. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Benzoësäure, CO_2, NH_3, Alkohol und Mercaptan. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzoylharnstoff.

Isoamylester $C_{13}H_{17}NSO_2 = NH(C_7HO).CO.S.C_5H_{11}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Stehen von Rhodanbenzoyl mit Isoamylalkohol, in der Kälte (MIQUEL). — Kleine Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylester $C_{14}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen von Rhodanbenzoyl mit Phenol (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

12. **Benzoylallophansäureester** (?) $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160°. $2NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_5O.Cl = C_{11}H_{12}N_2O_4 + HCl + C_2H_5.OH$ (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). — Krystalle. Schmelzp.: 163°.

Benzoylsulfonsäuren.

1. **Benzoylisäthionsäure** $C_9H_{10}SO_5 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von isäthionsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoylisäthionsaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 235). — $K.C_9H_9SO_5$. Blättchen oder Tafeln. Löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, dünne Tafeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Löslich in kochendem Alkohol.

2. **Benzoylsulfanilidsäure** $C_{13}H_{11}NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzanilid oder bequemer durch Erwärmen von sulfanilidsaurem Kalium mit Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 266). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt in wässriger Lösung leicht in Benzoësäure und Sulfanilidsäure. — $K.C_{13}H_{10}NSO_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen oder platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Ca.\bar{A}_2$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Sogar die freie Säure giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag des Baryumsalzes. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Benzoyl-p-Phenolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4(OC_7H_5O)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylbenzoat $C_6H_5O.C_7H_5O$ oder zweckmässiger beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid auf 140—150° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 76). — Die Salze sind meist wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.C_{13}H_9SO_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Abscheidung von Benzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Beim Erwärmen von o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht Phenylbenzoat; auf nitrophenolsulfonsaures Kalium ist Benzoylchlorid ohne Wirkung (SALOMANOW, *Z.* 1869, 297). — Das Dikaliumsalz der Phenoldisulfonsäure wird bei 140—170° von Benzoylchlorid nicht angegriffen; mit dem Trikaliumsalz entsteht nur Benzoësäureanhydrid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 271).

Benzamido-Phenolsulfonsäuren $C_{13}H_{11}NSO_6 = SO_3H.C_6H_3(NH.C_7H_5O).OH$. 1. o-Benzamido-p-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Amidophenol-p-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (POST, HOLST, *A.* 205, 56). — $Na.C_{13}H_{10}NSO_6 + 4^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, — $Sr.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Flittern. In Wasser und Alkohol schwer löslich.

2. p-Benzamido-o-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidophenol-o-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (POST, *A.* 205, 62). — In Wasser sehr leicht löslich. Die Salze sind sehr unbeständig.

Benzoylthymolsulfonsäuren $C_{17}H_{18}SO_5 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(C_7H_5O_2).SO_3H$. 1. Benzoyl-$\alpha$-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 50). $C_{10}H_{12}(OH)(SO_3K) + C_7H_5OCl = C_{10}H_{12}(OC_7H_5O)(SO_3K) + HCl$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

2. Benzoyl-γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem γ-thymolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyl-γ-thymolsulfon-

saures Kalium $C_{10}H_{12}(C_7H_5O_2)(SO_3K) + 3H_2O$. Dasselbe bildet platte Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

2. Säuren $C_8H_8O_2$.

1. **o-Toluylsäure** o-$CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Ebenso aus Cantharen C_8H_{12} (PICCARD, *B*, 12, 579). o-Jodtoluol giebt beim Behandeln mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam o-Toluylsäureester (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). o-Toluylsäurenitril entsteht beim Glühen von o-toluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 246), beim Erhitzen von o-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 419), beim Kochen von Iso-o-Toluylnitril $CH_3.C_6H_4.NC$ (WEITH, *B.* 7, 722) und beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 751). — Lange Spieße (aus verdünnter, wässriger Lösung). Schmelzp.: 102°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt (F., R.). Wird von Chamäleonlösung und verd. Salpetersäure zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.). Löst sich in Alkohol (spec. Gew. = 0,83) schwerer, in Wasser aber leichter als p-toluylsaures Calcium. (Trennung von p- und o- Toluylsäure) (FITTIG, RAMSAY). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Siedep.: 219,5° bei 713 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 211° bei 733 mm (ADOR, RILLIET).

Amid $C_8H_7O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Weingeist, in warmem Aether und in conc. Salzsäure (WEITH, *B.* 6, 420).

Nitril $C_7H_7.CN$. Flüssig. Siedep.: 203—204° (cor.) (WEITH, *B.* 6, 419).

Isonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NC.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Tolylsenföl (LACHMANN, *B.* 12, 139). — Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich heftig mit Alkohol, Eisessig, Kalilauge. Mit alkoholischem Kali entstehen o-Ditolylharnstoff und o-Tolylurethan $C_2H_5O.CO.NH(C_7H_7)$, mit Natriumalkoholat nur der letzte Körper.

Nitro-o-Toluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit conc. Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, feine Nadeln.

Toluylsulfaminsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)$. 1. (a-)m-Toluylsulfaminsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Versetzen einer Lösung von 20 g o-Xylolsulfamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ in 1 l Wasser und 10 g KHO, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (JACOBSEN, *B.* 14, 39). Die aus der concentrirten Lösung durch HCl gefällten Säuren werden durch Darstellung von Kaliumsalzen getrennt. Es scheidet sich zunächst das Kaliumsalz der p-Säure aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 243°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$. In heißem Wasser erheblich weniger löslich als die p-Säure. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° o-Toluylsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in (a-)m-Oxy-o-Toluylsäure über. — Das Kupfersalz bildet große, hellblaue, sechsseitige Tafeln. — Das Silbersalz bildet kleine, warzenförmig vereinigte Prismen.

2. p-Toluylsulfaminsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2 = 1:2:4$). Lange Nadeln. Schmelzp.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in o-Toluylsäure, NH_3 und H_2SO_4. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxy-o-Toluylsäure. — $K.C_8H_8NSO_4$. Große, rhomboëderartige, glasglänzende Krystalle. — Das Kupfersalz bildet hellblaue, würfelartige Krystalle, löslich in Kalilauge. — Das Silbersalz krystallisirt in langen Nadeln unb löst sich leicht in heißem Wasser.

2. **m-Toluylsäure** m-$CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brom-m-Toluylsäure mit Natriumamalgam (AHRENS, *Z.* 1869, 106; RICHTER, *B.* 5, 424). Bei der Oxydation von (rohem) m-Xylol mit verd. Salpetersäure (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 419; *B.* 4, 410). Reines m-Xylol muß mit verd. Salpetersäure, im Rohr auf 130—150°, erhitzt werden (BRÜCKNER, *B.* 9, 406). Baim Erhitzen von uvitinsaurem Calcium mit 1/2 Thl. Kalkhydrat (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). $2CH_3.C_6H_3(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (CH_3.C_6H_4.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. m-Toluylsäurenitril entsteht beim Erhitzen von m-Tolylsenföl m-$CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver auf 200—230° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 720). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). In Wasser viel leichter löslich als p- oder o-Toluylsäure. Schmelzp.: 105—106°, nach dem Sublimiren: 109—110° (B., R.). Leicht flüchtig mit

Wasserdämpfen. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Blättchen. — $Ag.\bar{A}$ (WEITH, LANDOLT).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Siedep.: 224,5—226,5° bei 710 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 218° bei 724 mm (ADOR, RILLIET).

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 144, 182). Bei der Oxydation von (rohem) Chlorxylol mit Chromsäuregemisch (VOLLRATH, *A.* 144, 266). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem. Schmelzp.: 203°.

Salze: VOLLRATH. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6ClO_2$. Flüssig. Siedep.: 260—265°.

Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dichlorxylol (Siedep.: 222°) mit Chromsäuregemisch (HOLLEMANN, *A.* 144, 269). Der Zusammenhang dieser Säure mit m-Toluylsäure ist noch nicht nachgewiesen. — Sehr schwer lölich in Wasser. Schmelzp.: 160—161°. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. 1. Säure aus Bromxylol. *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 32). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über (AHRENS, *Z.* 1869, 106; BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 258). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser viel schwerer löslich als das Calciumsalz der Bromtoluylsäure aus Brom-p-Xylol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 270—275°. Erstarrt bei —5° krystallinisch.

2. Säure aus p-Bromnitrotoluol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Bromnitrotoluol (Schmelzp.: 45°) mit Alkohol und KCy auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali (RICHTER, *B.* 5, 425). — Die Säure geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über. Ihr Baryum- und Calciumsalz sind sehr leicht löslich und krystallisiren äußerst schwierig.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (rohem) Dibromxylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 36). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem und in kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Nitrotoluylsäure $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (rohem) Nitroxylol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 168). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Schmelzp.: 211°. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6NO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 55°.

Amid $C_8H_6(NO_2)O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 151°.

Nitril $C_8H_6(NO_2)N$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium über in eine bei 90° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}N_2O$, isomer mit Amidotoluylsäureamid.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromtoluylsäure (aus Bromxylol) mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Amidotoluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitrotoluylsäure mit Zinn- und Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 177). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $C_8HNO_2.HNO_3$. — $(C_8H_9NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Amid $C_8H_6(NH_2)O.NH_2 + H_2O$. *Darstellung.* Aus Nitrotoluylsäureamid und wässrigem Schwefelammonium. — Krystalle. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

Toluylsulfaminsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. 1. Unsymmetrische Toluylsulfaminsäure ($CO_2H:CH_3:SO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-) m-Xylolsulfonsäureamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (ILES, REMSEN, *B.* 10, 1044; 11, 229, 888; JACOBSEN, *B.* 11, 895). Schneller erfolgt die Oxydation des Sulfamids durch Chamäleonlösung, doch ist hierbei ein Ueberschuss zu vermeiden, da sonst Bildung von Isophtalsulfaminsäure $(SO_2NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ eintritt (JACOBSEN). — *Darstellung.* In ein kaltes Gemisch von 141 g $K_2Cr_2O_7$ und 213 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) trägt man 22 g α-Xylolsulfonsäureamid ein und erhält das Gemenge 1 Stunde lang im Sieden (COALE, REMSEN, *Am.* 3, 205). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 254° (cor.) (JACOBSEN). 100 Thle. Wasser von 15° lösen nicht ganz 2 Thle. Säure. In Alkohol und namentlich in Aether ziemlich schwer löslich. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Die freie Toluylsulfaminsäure wird von $KMnO_4$ zu α-Isophtalsulfonsäure oxydirt, während in Gegenwart von Kali Oxydation zu Isophtalsulfaminsäure erfolgt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich (J.). Hält nach ILES und REMSEN (*B.* 11, 232) $5H_2O$. — Von J., R. wurden noch folgende Salze dargestellt: $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$; — $Ag.\bar{A}$.

2. Benachbarte Toluylsulfaminsäure ($CO_2H.:SO_2:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-) m-Xylolsulfonsäureamid (Schmelzp.: 95—96°) mit Chromsäuregemisch (JACOBSEN, *B.* 11, 901). — Schmelzp.: 202—203°. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in (v-)s-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Von Chamäleonlösung wird die Toluylsulfaminsäure in eine Isophtalsulfaminsäure $C_6H_3(SO_2NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

3. p-**Toluylsäure** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylol (BEILSTEIN, YSSEL, *A.* 137, 302), Cymol (NOAD, *A.* 63, 289), Terpentinöl und überhaupt von Terpenen (HIRZEL, *Z.* 1866, 205) mit verdünnter Salpetersäure. Aus p-Bromtoluol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 184). Beim Behandeln von p-Bromtoluol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam entsteht p-Toluylsäureester (WURTZ, *A. Spl.* 7, 126). Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver entsteht p-Toluylsäurenitril (WEITH, *B.* 6, 421). Wahrscheinlich bildet Letzteres sich auch bei der Destillation von p-Tolylformamid $CHO.NH.C_7H_7$ mit starker Salzsäure (HOFMANN, *A.* 142, 126). Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Chlorkohlenoxyd entsteht p-Toluylsäurechlorid (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2176). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend p-Xylol oder Cymol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 4 Vol. Wasser), zieht die gebildete Säure mit Natron aus und befreit sie von einem Gehalt an Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Man löst nun die Säure in Aether, wobei beigemengte Terephtalsäure zurückbleibt, und destillirt sie endlich mit Wasserdämpfen über (KEKULÉ, DITTMAR, *A.* 162, 339; BRÜCKNER, *A.* 205, 113). — Man schmilzt p-Toluyl-o-Benzoësaures Natrium mit 5—6 Thln. Kali (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 508). $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.CO_2K + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (BEILSTEIN, YSSEL); 180° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Siedep.: 264° (CANNIZZARO, *A.* 124, 254); 274—275° (corr.) (FISCHLI). Löst sich reichlich in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure über (BEILSTEIN, YSSEL). — $K.\bar{A}$. (B., Y.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (B., Y.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$, Nadeln. (B., Y.). — $Ba.\bar{A}_2$ (NOAD). — $Cu.\bar{A}_2$ (N.). — $Ag.\bar{A}$ (N.).

Methylester $CH_3.C_8H_7O_2$. Intensiv riechende Krystalle. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 217° (FISCHLI).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 228° (NOAD).

Phenylester $C_6H_5.C_8H_7O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Toluylsalicylsäureanhydrid (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Blättchen. Schmelzp. 71—72°.

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 1,175 (CAHOURS, *A.* 108, 316). Siedep.: 224—226° bei 720mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2298).

Amid $C_8H_7O.NH_2$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 151° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aether (SPICA, *B.* 9, 82; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

Anilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. Sehr feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelz.: 139° (FISCHLI, *B.* 12, 615); 140—141° (BRÜCKNER, *A.* 205, 132). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure oxydirt.

o-**Nitranilid** $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus Toluylchlorid und o-Nitranilin (BRÜCKNER, *A.* 205, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Xylid $C_{16}H_{17}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus p-Toluylchlorid und Xylidin (aus Steinkohlentheerxylol) (BRÜCKNER, *A.* 205, 124). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitroxylid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Eingießen der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung des Xylids (BRÜCKNER). — Feine gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Liefert mit Sn und HCl das Amidin $C_{16}H_{16}N_2$.

Nitril $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 28,5°. Siedep.: 217,8° (SPICA, PATERNÒ, *B.* 8, 441; vrgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

m-Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H:Cl:CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorcymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)Cl$ (aus Carvakrol und PCl_5 oder beim Chloriren von Cymol) mit verdünnter Salpetersäure (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090; GERICHTEN, *B.* 10, 1249). — Große Blätter. Schmelzp.: 194—196° (corr: 199—201°) (GERICHTEN, *B.* 11, 366). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in kaltem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzige Krystalldrusen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (G.).

Bromtoluylsäure $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$ ($CO_2H : Br : CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von gebromtem Cymol (LANDOLPH, *B.* 5, 268), Brom-p-Xylol (JANNASCH, DIECKMANN, *A.* 171, 83), Brom-p-Aethyltoluol (MORSE, REMSEN, *B.* 11, 225) mit Chromsäuregemisch. Bei 12stündigem Stehen von trockner p-Toluylsäure mit überschüssigem, trocknem Brom, in der Kälte (BRÜCKNER, *B.* 9, 407). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp: 203,5—204°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Wird von Natriumamalgam in p-Toluylsäure übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze, haarfeine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrotoluylsäuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. m-Nitro-p-Toluylsäure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Cymol mit höchst conc. Salpetersäure (NOAD, *A.* 63, 297; vrgl. FITTICA, *A.* 172, 309). Beim Erwärmen von p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 251). — Große, monokline Prismen (aus Alkohol) (AHRENS, *Z.* 1869, 104). Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (AHRENS). — $Ag.\bar{A}$. (NOAD).

Methylester $CH_3.C_8H_6(NO_2)O_2$. Krystalle (NOAD).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_6(NO_2)O_2$. Hellgelbe Krystalle (NOAD).

2. Isomere Nitrotoluylsäuren unbekannter Constitution. AHRENS (*Z.* 1869, 103) erwärmte rohe Toluylsäure (erhalten durch Oxydiren von käuflichem Xylol mit verd. Salpetersäure) mit rauchender Salpetersäure und erhielt, außer der obigen Nitro-p-Toluylsäure (Schmelzp.: 190°), noch 2 Nitrotoluylsäuren, deren Calciumsalze in Wasser löslicher waren, als jenes der Nitro-p-Toluylsäure. Die eine Säure krystallisirte aus Alkohol in monoklinen Prismen und schmolz bei 220°, die andere bildete haarfeine, lange Nadeln und schmolz bei 217—218°.

Das flüssige Nitrocymol $C_{10}H_{13}(NO_2)$ giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine β-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, in 500 Thln. heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (von 90%) (FITTICA, *B.* 7, 1357). Ihr in Wasser leicht lösliches Baryumsalz krystallisirt in Nadeln (LANDOLPH, *B.* 5, 937; FITTICA, *A.* 172, 316). — Bei der Oxydation von festem Nitrocymol (Schmelzp.: 125°) mit Chromsäuregemisch entsteht eine γ-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in heißem Wasser so gut wie unlöslich ist und auch in Alkohol (von 90%) sich nur schwer löst (FITTICA, *A.* 172, 317). — β und γ Nitrotoluylsäure werden von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, aber mit Natriumamalgam erhält man Azotoluylsäuren. β-Nitrotoluylsäure liefert hierbei p-Azotoluylsäure, aus der γ-Nitrotoluylsäure entsteht eine isomere Azosäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen (FITTICA, *B.* 7, 1358).

Dinitro-p-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (BRÜCKNER, *B.* 8, 1678). — Hellgelbe Blätter (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 157—158°. Sublimirbar. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dicke, rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ag.\bar{A}$.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Brom-p-Toluylsäure mit höchst concentrirter Salpetersäure (LANDOLPH, *B.* 5, 268). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Amido-p-Toluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus der Nitro-p-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (AHRENS, *Z.* 1869, 104). — Zollange, haar-

feine Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_8H_8NO_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulvriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (CAHOURS, *A.* 109, 17).

Azotoluylsäure $(C_8H_7NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Toluylsäure mit Natriumamalgam; entsteht auch bei gleicher Behandlung der β-Nitrotoluylsäure (s. S. 1163) (FITTICA, *B.* 7, 1358). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 182—184°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in Alkohol.

Thiotoluylsäureamid $C_8H_9NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von p-Toluylsäurenitril (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 168°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in p-Xylylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ über.

Toluylsulfonsäuren $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. 1. p-Toluyl-o-Sulfonsäure ($CO_2H:SO_3H:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiothymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (FITTICA, *A.* 172, 329). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in Alkohol. — $Mg.C_8H_6SO_5$ (aus absolutem Alkohol). Gelbliche Krystalle.

2. p-Toluyl-m-Sulfonsäure ($CO_2H : SO_3H : CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiocarvakrol mit Salpetersäure (FLESCH, *B.* 6, 480; BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 170) oder von Cymolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 411). Aus p-Toluylsäure und SO_3 (FISCHLI, *B.* 12, 616). — Nadeln. Zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether (FISCHLI). Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 203—204°) über. — $K.C_8H_7SO_5 + 3H_2O$ (F.). Hält $2H_2O$ (REMSEN, BURNEY). — $Mg.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$ (B.). Hält $7H_2O$ (FISCHLI). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (FISCHLI). — $Pb.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$. Körniges Pulver (F.). Hält $1H_2O$ (B.). Krystallisirt mit $3H_2O$ in Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind (FISCHLI). — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ (FISCHLI).

Amid $C_7H_6(CO.NH_2)(SO_2.NH_2) + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4). Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (FISCHLI).

Wahrscheinlich entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von Cymolsulfonsäure durch Salpetersäure (R. MEYER, BAUR, *B.* 13, 1498). — Die freie Säure hält $2H_2O$, von denen $1H_2O$ über Schwefelsäure entweicht. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Körnige Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Amid $C_8H_6SO_3(NH_2)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 218°.

Toluylsulfaminsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid (ILES, REMSEN, *B.* 11, 230) oder von Cymolsulfonsäureamid (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) mit Chromsäuregemisch. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° unter Abscheidung von p-Toluylsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in m-Oxy-p-Toluylsäure und dann in Oxyterephtalsäure über (H., R.). Kaliumpermanganat oxydirt die freie Säure zu Terephtalsulfonsäure und das Kaliumsalz zu Anhydrosulfaminterephtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

p-Tolursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht als Tolursäure in den Harn über (KRAUT, *A.* 98, 360). — Blättchen (aus Wasser), rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—165°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 3H_2O$. Plattenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Eine isomere Tolursäure (m-Tolursäure?) wird nach dem Genuss von (käuflichem) Xylol im Harn abgeschieden (SCHULTZEN, NAUNYN, *Z.* 1868, 29). — Flüssig, löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine blaugrüne Drusen.

4. **α-Toluylsäure** (Phenylessigsäure) $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ (aus Benzylchlorid und KCN) mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 247). Beim Kochen von Vulpinsäure mit Baryt (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 64). $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_8H_8O_2 + CH_3.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Kochen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (BROWN, *Z.* 1865, 443). Beim Schmelzen von Atropasäure mit Aetzkali (KRAUT, *A.* 148, 242). Bei der Fäulniss von Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649) oder von Wolle mit Pankreasdrüse (SALKOWSKI, *H.* 2, 420). Beim Erhiten von Chloressigsäureester und Brom-

benzol mit Kupfer auf 180—200° entsteht α-Toluylsäureester (ZINCKE, *B.* 2, 738). $ClCH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5Br + Cu = C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + ClCuBr$. — *Darstellung.* Man behandelt eine ammoniakalische Lösung von Phenylchloressigsäure mit Zinkstaub in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 14, 239). — In eine erwärmte Lösung von 60 g KCN (von 99%) in 55 g H_2O giefst man allmählich ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erhitzt 3 Stunden lang auf dem Sandbade. Dann wird die obere Schicht abgehoben, destillirt und Alles bis 236° übergehende in die Lösung von 45 g KHO und 25 g H_2O gegossen und gekocht so lange NH_3 entweicht (MANN, *B.* 14, 1645). — Dünne Blätter. Schmelzp.: 76,5°; Siedep.: 262°; 265,5° (cor.). Spec. Gew. = 1,0778 bei 83°, = 1,0334 bei 135° (gegen Wasser von 4°) (M., ST.) = 1,228 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von einem Gemenge von Braunstein und verd. Schwefelsäure zu Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und CO_2 oxydirt. Verhält sich gegen Brom und Salpetersäure dem Toluol analog, d. h. es entstehen Substitutionsprodukte der p- und der o-Reihe angehörig. — Elektrolyse von α-Toluylsäure und deren Kaliumsalz: SLAWIK, *B.* 7, 1052. — Geht, innerlich eingenommen, als Phenacetursäure in den Harn über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (KRAUT). Nadeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $2H_2O$ (BROWN). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Methylester $CH_3.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 220°: spec. Gew. = 1,044 bei 16° (RADZISZEWSKY, *B.* 2, 208).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 1,031 (RADZISZEWSKY). Siedep.: 229° (cor.); spec. Gew. = 1,0861 bei 16° (HODGKINSON, *Soc.* 37, 481). Zerfällt beim Erwärmen mit Natrium in Essigäther, Wasserstoff, α-toluylsaures Natrium und den öligen Körper $C_{18}H_{20}O_{2}$, der bei 250° (bei 60 mm) siedet, ein spec. Gew. = 1,0628 bei 20° besitzt und beim Behandeln mit Kali α-Toluylsäure liefert (H.).

Propylester $C_3H_7.C_8H_7O_2$. Siedep. 238°; spec. Gew. = 1,0142 bei 18° (HODGKINSON, *Soc.* 37, 483). Giebt mit Natrium: essigsaures Propyl, α-toluylsaures Natrium und ein gelbes Oel $C_{22}H_{30}O_2$, das bei 335° bei 50 Mill. siedet. Durch weiteres Behandeln mit Natrium liefert dieses Oel den Körper $C_{24}H_{20}O_3$, der aus Ligroïn in Nadeln krystallisirt, bei 170° schmilzt und ein spec. Gew. = 1,039 bei 17° hat. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, und fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Isobutylester $C_4H_9.C_8H_7O_2$. Siedep.: 247° (HODGKINSON).

Benzylester $C_7H_7.C_8H_7O_2$. Siedep.: 317—319°; spec. Gew. = 1,101 (SLAWIK, *B.* 7, 1056). Siedep.: 270° bei 160 mm; spec. Gew. = 1,0938 bei 17° (HODGKINSON). Liefert mit Natrium: Wasserstoff, α-Toluylsäure, Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ und ein Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 320° (bei 60 mm) siedet.

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 68).

Amid $C_8H_7O.NH_2$. Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 181—184° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 7, 100). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether (vrgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 317). Schwer löslich in kaltem Benzol (REIMER, *B.* 13, 741). Löst HgO unter Bildung einer in feinen Nadeln krystallisirenden und bei 208° schmelzenden Verbindung (REIMER).

Ditoluyldiamidobrenztraubensäure $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.CO.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Durch Eintragen von (2 Mol) Benzylcyamid in eine kaltgehaltene Lösung von (1 Mol) Brenztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1600). — Gleicht der Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure (S. Benzamid). Schmelzp.: 145°.

α-Toluylsäureamid und Aldehyde. **Methylendiphenylacetamid** $C_{17}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2$. *Bildung.* Man erhitzt ein Gemenge von (1 Thl.) Methylal und (3 Thln.) Benzylcyanid erst mit einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit conc. H_2SO_4 allein, lässt einige Stunden stehen und fällt mit Wasser (HEPP, *B.* 10, 1650). $2C_6H_5.CH_2.CN + CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2 + 2CH_3.OH$. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in CS_2. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge, im Rohr, wird α-Toluylsäure abgeschieden. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure und Braunstein wird quantitativ α-Toluylsäureamid gebildet.

Aethylidendiphenylacetamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Man versetzt α-Toluylsäureamid mit Acetaldehyd und giebt 2—3 Tropfen conc. Salzsäure hinzu (BERNTHSEN, *A.* 184, 318). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 227—228°. Wenig löslich in Aether und in heifsem Wasser, etwas leichter in kochendem Alkohol. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure und wenig Alkohol tritt aber Spaltung in Aldehyd und α-Toluylsäure ein.

Trichloräthylidendiphenylacetamid $C_{18}H_{17}Cl_3N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.$

CCl_3. *Bildung.* Aus Benzylcyanid und Chloral, wie Methylendiphenylacetamid (HEPP, *B.* 10, 1651). — Kleine Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

α-Toluylsäureanilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. Platte Nadeln. Schmelzp.: 117° (HOFMANN, *B.* 13, 1225).

Nitril (Benzylcyanid) $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) (HOFMANN, *B.* 7, 518); im ätherischen Oele der Gartenkresse (Lepidium sativum) (HOFMANN, *B.* 7, 1293). — *Darstellung.* Durch Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium. — Flüssig. Siedep.: 231,7° (cor.) (H.). Spec. Gew. = 1,0155 bei 8° (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198), = 1,0146 bei 18° (H). Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ über. Brom, in auf 170° erhitztes Benzylcyanid getropft, erzeugt Diphenylfumarsäurenitril $\begin{matrix}C_6H_5.C.CN\\ \Vert\\ C_6H_5.C.CN\end{matrix}$, neben einem andern, wahrscheinlich isomeren Körper. Reagirt sehr lebhaft mit Zinkäthyl unter Bildung von Kyanbenzin, Benzacin u. a. Körpern. Benzylcyanid liefert mit (1 Mol.) Brom wesentlich Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ und daneben das Bromid $C_7H_7.CN.Br_2$. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160—180° wird Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$ gebildet uud eine kleine Menge eines isomeren Körpers (REIMER, *B.* 14, 1800).

Bromid (Phenylbromacetimidbromid) $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5.CHBr.C(NH)Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Brom (REIMER, *B.* 14, 1797). Man versetzt das Produkt mit viel Aether und filtrirt, nach einigen Tagen, das gefällte Bromid ab. — Krystalle, äufserst schwer löslich in den Lösungsmitteln, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Wasser spaltet, schon bei gelindem Erwärmen, HBr und NH_4Br ab; auch heifser Alkohol bewirkt Zersetzung. Schmilzt gegen 200° unter völliger Zersetzung. Conc. Salzsäure und Eisessig wirken, bei Siedehitze, nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° in HBr, NH_3 und Mandelsäure $C_8H_8O_3$.

Kyanbenzin $(C_8H_7N)_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zinkäthyl (FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* 37, 567). Man behandelt das Produkt mit heifsem Alkohol und erhält dann zunächst Krystalle von Kyanbenzin und dann von Benzacin. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; leicht löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig. Giebt mit verdünnter Salzsäure eine gummiartige Masse.

Benzacin $C_{32}H_{27}N_3O$. *Bildung.* Siehe Kyanbenzin. — Rhomboëdrische Krystalle oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 150°. Indifferent. (FRANKLAND, TOMPKINS).

p-Chlorphenylessigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen des Nitrils $C_6H_4Cl.CH_2.CN$, das aus p-Chlorbenzylchlorid und KCN entsteht (NEUHOF, *A.* 147, 346) mit Kali. Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Chlor an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 60° (N.); 68° (R.); 103,5—104° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 89). Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. — Salze: NEUHOF. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Rhodanid $C_8H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit alkoholischer Rhodankaliumlösung (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 91). — Lange, unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 17°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w.

Amid $C_8H_6ClO.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol nnd Aether, wenig in heifsem Wasser (NEUHOF).

Nitril $C_8H_6ClN = C_6H_4Cl.CH_2.CN$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 120—130° (NEUHOF). Bei längerem Stehen des öligen Nitrils beobachteten JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 88) die Abscheidung einer kleinen Menge prismatischer Krystalle, welche bei 29° schmolzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösten. Vielleicht bestanden sie aus einem polymeren Nitril.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH)CO_2H$ mit Salzsäure auf 140° (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — *Darstellung.* Man erhitzt blausaures Bittermandelöl $C_7H_6O.CNH$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure 2 Stunden lang auf 130—140° (SPIEGEL, *B.* 14, 239). — Rhombische Täfelchen. Schmelz.: 78°. Geht durch Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Giebt beim Kochen mit Kalilauge Mandelsäure und beim Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub α-Toluylsäure. Die Salze sind sehr unbeständig.

Phenyldichloressigsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenylchloressigsäure an der Sonne (RADZISZEWSKI). Der

Aethylester entsteht beim Behandeln von Benzoylameisensäureester $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 630). — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 50—55° (C.), 69° (R.). In Wasser, Alkohol und Aether äusserst löslich. Sehr zerfliesslich. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_5Cl_2O_2$. Flüssig. Siedep.: 263—266° (C.).

Nitril $C_6H_5.CCl_2.CN$ — s. S. 1093.

Brom-α-Toluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = C_6H_4Br.CH_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom und HgO (BEDSON, *Soc.* 37, 94). Man trennt die Säuren durch Darstellung ihrer Baryumsalze. Das Salz der p-Säure ist weniger in Wasser löslich. — Das Nitril der Säure entsteht beim Kochen von o-Brombenzylbromid mit alkoholischem Cyankalium (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). — Lange flache Nadeln oder monokline Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 103—104°. Wird von Chamäleonlösung zu o-Brombenzoësäure oxydirt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heissem. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser (JACKSON, WHITE). — Das Baryumsalz ist ein Firniss. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (J., W.).

Nitril $C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch (JACKSON, WHITE).

2. p-Säure. *Bildung.* Durch Bromiren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKY, *B.* 2, 208; BEDSON, *Soc.* 37, 94). Durch Zerlegen des Nitrils mit Salzsäure im Rohr auf 100° (JACKSON, LOWERY, *B.* 10, 1210). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 114,5° (J., L.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in p-Brombenzoësäure über. — Derivate: JACKSON, LOWERY. — Das Calciumsalz bildet Warzen. — Das Baryumsalz krystallisirt undeutlich. — $Cu.\bar{A}_2$. Amorph, in Wasser unlöslich. — $Ag.\bar{A}$.

Nitril $C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit Alkohol und Cyankalium. — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Phenylbromessigsäure $C_8H_7BrO_2 = C_6H_5.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° (GLASER, RADZISZEWSKI, *Z.* 1868, 142). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom bei 150° (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — Grosse, monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Beim Kochen mit Natron entsteht Mandelsäure und beim Kochen mit alkoholischem Kali Aethylmandelsäure. Bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Phenylbromessigsäureester entsteht Dibenzyldicarbonsäureester $(C_2H_5)_2.C_{16}H_{12}O_4$.

Nitril (Phenylbromacetonitril) $C_8H_6BrN = C_6H_5.CHBr.CN$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid (REIMER, *B.* 14, 1798). — Zerfällt bei 160—180° in HBr und Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$. Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium; wendet man hierbei einen Ueberschuss an KCN an, so entsteht daneben Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$. Alkoholisches Kali wirkt lebhaft ein und bildet Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$.

Dibrom-α-Toluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CH_2.CO_2H$ entsteht in kleiner Menge, wenn rohe Brom-α-Toluylsäure mehrere Monate lang mit Brom an die Sonne gestellt wird (BEDSON, *Soc.* 37, 97).

p-Jod-α-Toluylsäure $C_8H_7JO_2 = C_6H_4J.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure auf 100° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 56; *Am.* 2, 253). — Schmale Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird bei der Oxydation in p-Jodbenzoësäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirt.

Nitril C_8H_6JN. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und KCN. — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 50,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. (M., J.).

Nitro-α-Toluylsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$. 1. o-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der p-Säure, beim Nitriren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 648). Man neutralisirt die Säuren mit Baryt und erhält zunächst Warzen des p-Salzes, gelöst bleibt das o-Salz. — Nadeln (aus heissem Wasser). Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich monokline Tafeln aus. Schmelzp.: 137—138°. (BEDSON, *Soc.* 37, 93). In Wasser löslicher als die p-Säure. Geht bei der Oxydation in o-Nitrobenzoësäure über. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. Zersetzt sich bei 100—110° (B.).

2. p-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Toluylsäure in kalter rauchender Salpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl.

α-Toluylsäure in 10 Thln. rauchender Salpetersäure, gießt die Lösung in die vierfache Menge Wasser und concentrirt die Flüssigkeit langsam auf dem Wasserbade. Die auskrystallisirte Säure führt man in den Methylester über und krystallisirt diesen aus Ligroïn um. Dadurch wird reiner p-Nitro-α-Toluylester erhalten, den man vorsichtig mit Natronlauge zerlegt (MAXWELL, B. 12, 1765). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 151,5—152° (MAXWELL). Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in kaltem Wasser. — Salze: MAXWELL. — Na.Ā + $2H_2O$. (R.). — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. Hält $7H_2O$, von denen $5H_2O$ leicht an der Luft entweichen (BEDSON, Soc. 37, 92). — Ag.Ā.

Methylester $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_8H_6(NO_2)O_2$. Lange, schöne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54° (MAXWELL). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_8H_6(NO_2)O_2$. Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64° (R.), 65,5—66° (M.). Schwerer löslich in Ligroïn wie in Alkohol.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von α-Toluylsäurenitril in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RADZISZEWSKI, B. 3, 198). — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 114°.

Dinitro-α-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2H(CH_2.CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (RADZISZEWSKI, B. 2, 210). — *Darstellung.* Man trägt langsam 50 g α-Toluylsäure in 300 g abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne zu kühlen, 300 g Vitriolöl hinzu und gießt, nach 10 Minuten, die Lösung in das 10fache Volumen kalten Wassers. Der entstandene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, MEYER, B. 14, 823). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Die Alkalisalze zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Kochen mit Wasser, in Carbonate und (a-) m-Dinitrotoluol (Schmelzp.: 71°). $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2K + H_2O = KH.CO_3 + C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$ (RADZISZEWSKI, B. 3. 648). Liefert mit Zinn und Salzsäure p-Amidooxindol.

Aethylester $C_2H_5.C_8H_5N_2O_6$. Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (GABRIEL, MEYER).

o-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von o-Nitro-p-Amidophenylessigsäureester in ein erhitztes Gemisch von (1 Thl.) conc. Salzsäure und (5 Thln.) einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit (GABRIEL, MEYER, B. 14, 826). $C_8H_7N_2O_4.C_2H_5 + 2HNO_2 + HCl = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 3H_2O$ und $ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5 + HCl + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). — Lange, gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und CS_2. Unlöslich in NH_3. Löslich in Kalilauge; die Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen grünlichgelben, amorphen Niederschlag $Ag.C_{10}H_9N_2O_5$. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 160° in CO_2, NH_3, $C_2H_5.Cl$ und o-Nitrobenzoësäure. $C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_2H_5.Cl + C_7H_5(NO_2)O_2$.

Bromnitro-α-Toluylsäuren $C_8H_6BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH_2.CO_2H$. 1. p-Brom-o-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure (BEDSON). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch keine Bromnitrobenzoësäure (BEDSON, B. 10, 531). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

Methylester $CH_3.C_8H_5BrNO_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 66—68° (BEDSON).

2. p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Nitrosäure, beim Eintragen von p-Brom-α-Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (BEDSON, Soc. 37, 97; vrgl. RADZISZEWSKI, B. 2, 207). Das Gemenge beider Säuren wird in einem heißen Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser gelöst, wo dann beim Erkalten die o-Nitrosäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge neutralisirt man mit Baryt und erhält zunächst Krystalle des schwerer löslichen Baryumsalzes der m-Nitrosäure. — Grüngelbe, abgeplattete Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in p-Brom-m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 198°) über. — Ba.Ā + H_2O. Gelbe Tafeln oder Nadeln (B.).

Methylester $CH_3.C_8H_5BrNO_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 40—41° (BEDSON),

Aethylester $C_2H_5.C_8H_5BrNO_4$. Flüssig (B.).

3. o-Bromnitro-α-Toluylsäure (?) *Bildung.* Beim Nitriren von roher Brom-α-Toluylsäure (BEDSON, Soc. 37, 101). Wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so fallen die p-Bromnitro-α-Toluylsäuren aus. Die Mutterlauge wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und die in das Chloroform übergegangene Säure aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 162°.

Amido-α-Toluylsäuren $C_8H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. 1. o-Amido-α-Toluylsäure. Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Verbindungen abgeschieden, sofort in H_2O und das Anhydrid (Oxindol). Entsteht beim Behandeln von o-Amido-α-Toluylsäure mit Zinn- und Salzsäure (BAEYER, *B.* 11, 583). Beim Behandeln von Dioxindol $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ mit Zinn- und Salzsäure oder mit Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29).

Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *Darstellung.* Eine frisch (zu Dioxindol) reducirte Isatinlösung (100 Thle. Wasser auf 1 Thl. Isatin) wird angesäuert und mit Natriumamalgam versetzt. Man erwärmt die Lösung und hält sie durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 stets sauer. Bleibt die Lösung auch beim Alkalischwerden hellgelb, so neutralisirt man genau mit Soda und dampft ein. Das ausgeschiedene Oxindol krystallisirt man aus Wasser um. Dasselbe kann auch den Lösungen durch Aether entzogen werden (BAEYER, KNOP). — Lange, farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Wasser. Oxydirt sich im feuchten Zustande allmählich an der Luft zu Dioxindol. Reducirt bei längerem Kochen eine ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. — $Ag.C_8H_6NO$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird. — $C_8H_7NO.HCl$. Spiesse, leicht löslich in Wasser.

Acetyloxindol $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_6(C_2H_3O)NO$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1327). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wandelt sich beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge um in

o-Acetylamido-α-Toluylsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 142°. Löslich in Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Säuren gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien glatt in Essigsäure und Oxindol. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

Bromoxindol C_8H_6BrNO. *Darstellung.* Aus Oxindol und Bromwasser (BAEYER, KNOP). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Löst sich unzersetzt in Kalilauge.

Tribromoxindol $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$. *Darstellung.* Wie bei Bromoxindol (BAEYER, KNOP). — Schmutzig blassviolette, federförmige Krystalle. Bräunt sich bei 155°, zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Unzersetzt löslich in Kalilauge.

Nitrosooxindol $C_8H_6(NO)NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine 1 procentige wässrige Oxindollösung (BAYER, KNOP). — Sehr feine, lange, goldgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unzersetzt löslich in Kalilauge mit dunkelrothbrauner Farbe. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$, Flockiger, orangefarbener Niederschlag, zum ziegelrothen Pulver austrocknend.

Bromnitrosooxindol $C_8H_5Br(NO)NO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Nitrosooxindol mit Bromwasser, in der Kälte (BAEYER, KNOP). — Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Tribromnitrosooxindol $C_8H_3Br_3(NO)NO$. *Darstellung.* Aus Nitrosooxindol und überschüssigem Brom (BAEYER, KNOP). — Schmutzigviolette Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmelzp. 162°. Beginnt bei 190° in langen, rothen, prismatischen Spießen zu sublimiren.

Nitrooxindol $C_8H_6(NO_2)NO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) KNO_3 in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Oxindol in 10 Thln. Vitriolöl (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Gelbe Nadeln oder Körner (aus Wasser). Fängt bei 175° an sich zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

Amidooxindol $C_8H_8N_2O = C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Nitrosooxindol mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 37). — Geht beim Behandeln mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure in Isatin über (BAEYER, *B.* 11, 1228). — $C_8H_8N_2O.HCl$. Warzen. Verliert bei 80° Salzsäure. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung eines rothen Harzes.

p-Amidooxindol $C_8H_8N_2O = NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 832). — Glasglänzende, lange Spieße (aus kochendem Wasser). Sehr leicht oxydirbar. Schmilzt, unter starker Dunkelfärbung, gegen 200°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol und CS_2. Liefert mit Säuren krystallisirte Salze. — Versetzt man eine Lösung von p-Amidooxindol in Aetheralkohol mit überschüssiger Salzsäure und giebt Isoamylnitrit hinzu, so scheiden sich kleine gelbe Nadeln von Diazonitroso-

oxindolchlorid $C_8H_5N_4ClO = Cl.N_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{N(NO)}\rangle CO$ (?) aus. Diese Nadeln verpuffen beim Erhitzen, werden aber von heifsem Alkohol nur schwierig angegriffen.

Azoxindol $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosodioxindol (s. Isatin) mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Azoxindolnatrium (BAEYER, KNOP). — Würfel (aus Alkohol). Sublimirt bei 220°, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Bildet mit HCl eine Verbindung, aus deren Lösung Wasser ein weifses Harz abscheidet. — $Ba(C_8H_5N_2O)_2$. Voluminöser Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N = C_6H_4\langle{}^{CHCl}_{N}\rangle CCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxindol oder Dioxindol $C_8H_7NO_2$ mit PCl_5 (BAEYER, *B.* 12, 457). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 g Oxindol mit 6—8 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ einige Minuten lang auf 50—60°, giebt dann Aether hinzu und hierauf mit Wasser angerührte Kreide. Man verdampft den Aether und detillirt dann im Dampfstrome. — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Riecht stehend nach Indol und Fäces. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Eisessig, Benzol. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Kalilauge. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Indifferent. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Vitriolöl entwickelt sofort HCl. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Indol C_8H_7N und mit HJ:

Retinindol $(C_8H_8NO)_x$ oder C_8H_9NO. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Chloroxindolchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig. Dann wird SO_2 hinzugefügt und mit Natron gefällt (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Amorph. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Natron, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die eisessigsaure Lösung wird auf Zusatz von Kaliumnitrit roth, und Wasser fällt dann rothe Flocken. Dieselbe Lösung, mit HCl versetzt, färbt Fichtenholz roth. Liefert bei der trocknen Destillation Indol.

Oxindolsulfonsäure (?) $C_8H_6NO(SO_3H)$ — s. Hydrindindisulfonsäure (aus Isatin).

2. p-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — Perlmutterglänzende Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° (BEDSON, *Soc.* 37, 92). — Das neutrale Sulfat krystallisirt in hexagonalen Tafeln. — Das Kupfersalz ist ein grüner, völlig unlöslicher Niederschlag.

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitro-α-Toluylsäurenitril mit Zink und Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474). — Schuppenförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_8N_2.HCl$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenylamidoessigsäure $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,90) auf 100—110° (STÖCKENIUS, *B.* 11, 2002). Blausaures Bittermandelöl verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak bei 60—80° zu Phenylamidoessigsäurenitril $C_6H_5.CH(NH_2).CN$. Dieses wird dann beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in NH_3 und Phenylamidoessigsäure gespalten (TIEMANN, *B.* 13, 383). — Perlmutterglänzende Blättchen und Schuppen. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Sublimirt bei höherer Temperatur, unter theilweiser Zersetzung. Schmelzp.: 256° (TIEMANN). Die Verbindungen mit Alkalien und Erden sind wenig beständig. Chloracetyl wirkt nicht ein. Mit PCl_5 entsteht Bittermandelöl. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast quantitativ Mandelsäure gebildet. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in CO_2 und Benzylamin (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1969). — $Mg.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser (T., F.). — Das Zn-, Pb- und Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen prismatischen Krystallen bestehend, in Wasser fast unlöslich (T., F.). — $C_8H_9NO_2.HCl$. Orthorhombische Prismen. Giebt an Wasser Salzsäure ab (ST.). — $C_8H_9NO_2.HNO_3$ (ST.). — $C_8H_9NO_2.H_2SO_4$. Kleine Blätter und Tafeln. — $C_8H_9NO_2.H_3PO_4$. — $C_8H_9NO_2.C_2H_2O_4$.

Amid $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Nitril und rauchender Salzsäure, in der Kälte (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1968). — Wird von Säuren und Alkalien äufserst leicht in NH_3 und Phenylamidoessigsäure gespalten. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Derbe Prismen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Stehen von Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). — Gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr leicht zersetlich.

Phenylmethylamidoessigsäure (Phenylsarkosin) $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Mandelsäure-

nitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol) alkoholischer Methylaminlösung bei 60—80° (TIEMANN, PIEST, *B.* 14, 1982). Durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das entsprechende Amid übergeführt und dieses 5 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht, um die freie Säure zu erhalten. — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Sublimirt bei 274° ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.CH(NH.CH_3)CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen des Nitrils mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenylanilidoessigsäure $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von 10 Thln. Phenylbromessigsäure mit 100—150 Thln. Alkohol und 11—12 Thln. Anilin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 779). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168°. — $C_{14}H_{13}NO_2.HCl$. Warzen und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{13}NO_2.HNO_3$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_2H_5.C_{14}H_{12}NO_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 83—84°.

Phenyltoluidoessigsäuren $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH.(NH.C_7H_7)CO_2H$. 1. Phenyl-o-Toluidoessigsäure. *Bildung.* Aus Phenylbromessigsäure und o-Toluidin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 781). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. — Der Aethylester ist ölig.

2. Phenyl-p-Toluidoessigsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylbromessigsäure mit p-Toluidin und Alkohol (STÖCKENIUS). — Unlöslich in Wasser; nicht ganz leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_2H_5.C_{15}H_{14}NO_2$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 89—90°.

Bromamido-α-Toluylsäuren $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_3Br(NH_2).CH_2.CO_2H$. 1. p-Brom-o-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 98 und B. 10, 1658). — Flache, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether. In Wasser leichter löslich als p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

2. p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Nadeln, ziemlich löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

3. o-Bromamido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus o-Brom-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Blättchen. Schmelzp.: 186°. Das salzsaure Salz ist in Wasser weniger löslich als die Hydrochloride der beiden p-Bromamidosäuren.

o-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.CO_2H$ ($CH_2.CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit wässrigem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 824). — Lange, breite, rothbraune bis rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure und Salzsäure das Diazochlorid $C_6H_3(NO_2)(CH_2.NO).N_2Cl$ (s. S. 838).

Methylester $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_8H_7N_2O_4$. Schmelzp.: 94° (G., M.).

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_2H_5.C_8H_7N_2O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (GABRIEL, MEYER). — Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Liefert mit salpetriger Säure Nitrophenylnitrosoessigsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$.

p-Azo-α-Toluylsäure $(C_8H_7NO_2)_2$(?). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit Ammoniumsulfhydrat, neben Amido-α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 210). — Lange, strohfarbene Streifen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

Nitril (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylcyanid (CZUMPELIK, *B.* 3, 475).

Thio-α-Toluylsäureamid $C_8H_9NS = C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung.* In eine Lösung von (200 g) Benzylcyanid in (500 g) Alkohol und (45 g) alkoholischem Ammoniak wird mehrere Tage lang H_2S eingeleitet und das Produkt, wohl verschlossen, einige Wochen stehen gelassen. Bleibt das Gemenge an der Luft stehen, so bildet sich zugleich unterschwefligsaures Phenylacetdiamin (BERNTHSEN, *A.* 184, 292; COLOMBO, SPICA, *B.* 8, 821). Beim Behandeln von α-Toluylsäureamid mit P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in H_2S und Benzylcyanid. Ebenso wirkt Kalilauge, während verdünnte Salzsäure Spaltung in NH_3, H_2S und

α-Toluylsäure bewirkt. Beim Kochen mit Ammoniak werden Schwefelammonium und α-Toluylsäureamid gebildet. HgO, $HgCl_2$ oder Bleisalze zerlegen das Thioamid in H_2S und Benzylcyanid. Durch Zink und Salzsäure wird das Thiamid in Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ übergeführt (Colombo, Spica). Nach Bernthsen erhält man beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Thioamids mit Zink und Salzsäure nur H_2S und α-Toluylsäureester. Das Phenyläthylamin entsteht, aber neben der Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$ (s. unten), bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure stets neutral gehaltene, Lösung des Thioamids (B.). Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung des Thioamids entsteht der Körper $C_{16}H_{14}N_2S$ (s. unten). Beim Erhitzen des Thioamids mit salzsaurem Anilin wird Phenylacetphenylamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH_2).NC_6H_5$ gebildet.

Thio-α-Toluylsäureimidäther (Bernthsen, *A.* 192, 56; 197, 341).

Methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3$. Jodmethyl verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Thio-α-Toluylsäureamid zu dem jodwasserstoffsauren Salze $C_9H_{11}NS.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 138—139°. Der freie Thioäther ist sehr unbeständig und zerfällt, schon im Exsiccator, in Benzylcyanid und Methylmercaptan. $C_6H_5.CH_2C(NH).SCH_3 = C_6H_5.CH_2.CN + CH_3.SH$.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SC_2H_5$. Der freie Aether, aus den Salzen durch Natron abgeschieden, ist ölig und zerfällt sehr leicht in Mercaptan und Benzylcyanid. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — $C_{10}H_{13}NS.HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzylcyanid und Mercaptan. — Prismen. Schmelzp.: 118—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmilzt unter 130°. — $C_{10}H_{13}NS.HBr$. *Bildung.* Aus Thio-α-Toluylsäureamid und Bromäthyl bei 100°. — Grofse, dicke Prismen. — $C_{10}H_{13}NS.HJ$. *Bildung.* Aus C_8H_9NS und C_2H_5J. — Braungelbe Prismen. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

Sulfid $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C=N \\ \quad >S\,| \\ C_6H_5.CH_2.C=N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine heifse alkoholische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid (Bernthsen, *A.* 184, 310). — Kleine Krystalle (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether und in CS_2, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Schmelzp.: 41—42°. Sehr beständig gegen Säuren. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ (?) über.

Sulfid $C_{24}H_{27}NS_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2 \quad >S \\ C_6H_5.CH_2.C(NH_2)< \\ C_6H_5.CH_2.CH_2 \quad >S \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen, durch Essigsäure stets neutral gehaltenen, Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam (Bernthsen, *A.* 184, 301). — Rhombische Tafeln (aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform). Schmelzp.: 107,5—108°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in CS_2 und Chloroform. Beim Erwärmen mit Kalilauge werden NH_3 und H_2S abgeschieden.

Phenylacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = (C_6H_5.CH_2.CO).NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* α-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Phenylacetursäure über (E. u. H. Salkowski, *B.* 12, 655). — Dünne Blätter oder derbe rechtwinkelige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Hippursäure. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und α-Toluylsäure. — $Cu.\bar{A}_2$. Blauer, krystallinischer, ziemlich schwer löslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

3. Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1. **Mesitylensäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H(CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylen s-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (Fittig, *A.* 141, 144). (Die gebildete Säure wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Entfernung beigemengter Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure gekocht). Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° und auch beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Zinkstaub (Geuther, Fröhlich, *A.* 202, 310). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (Calderon, *J.* 1880, 371). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Geht durch Oxydation in Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ über. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

Salze: Fittig, Brückner, *A.* 147, 45. — $Na.\bar{A}$ (bei 130°) (F.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

— $Ca\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. Löst sich in heifsem Wasser nicht leichter als in kaltem. (F.). — $Ba\bar{A}_2$. Große Prismen (F.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Mn.\bar{A}_2$. — $Ni.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 241°. Erstarrt unter 0° krystallinisch.

Amid $C_9H_9O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether (F., B.).

Chlormesitylensäure $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.CO_2H$ ($CO_2H:CH_3:Cl:CH_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlormesitylen $C_6H_2Cl(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (Fittig, Hoogewerff, *A.* 150, 325). — Monokline Prismen (aus Alkohol); wird aus der wässrigen Lösung der Salze pulverig gefällt. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Sublimirt nicht unzersetzt. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Brommesitylensäuren $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. 1. o-Brommesitylensäure ($CO_2H : Br : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, bei 36 stündigem Stehen von Mesitylensäure mit Brom; wird auch aus o-Nitromesitylensäure erhalten durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom (Schmitz, *A.* 193, 172). Um o- und p-Brommesitylensäure zu trennen, bindet man das Gemenge an Baryt, dann krystallisirt zunächst das p-Salz aus. — Rhombische Prismen (aus Alkohol); lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. p-Brommesitylensäure ($CO_2H:Br:CH_3:CH_3 = 1:4:3:5$).. *Bildung.* Bei der Oxydation von Brommesitylen mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter Salpetersäure (Fittig, Storer, *A.* 147, 8); entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Mesitylensäure oder aus p-Nitromesitylensäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (Schmitz). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215° (Sch.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $K.\bar{A}$ (F., St.). — $Ca\bar{A}_2$. Haarfeine, lange Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Nitromesitylensäuren $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. 1. o-Nitromesitylensäure. *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, beim Eintragen von Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure (Schmitz, *A.* 193, 162). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst Tafeln des Baryumsalzes der p-Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Aether); lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 210—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. — Das Calciumsalz ist in Wasser in jedem Verhältnisse löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol.

2. p-Nitromesitylensäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von Mesitylensäure. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Mesitylensäure, durch Kochen von Mesitylen mit verd. Salpetersäure. Sie bleibt, nach dem Destilliren des Rohproduktes mit Wasserdämpfen, als nicht flüchtige Säure zurück (Fittig, *A.* 141, 149; Fittig, Brückner, *A.* 147, 48; Schmitz, *A.* 193, 168). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. Die aus Wasser oder schwachem Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei 174—176° (Schmitz), bei 179° (Jacobsen, *B.* 11, 2054). Die aus starkem (oder absolutem) Alkohol krystallisirte schmilzt bei 214—220° (Schmitz), bei 223° (Jacobsen). Krystallisirt man die hoch schmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder bei 179° (J.). — $Mg.\bar{A}_2 + 11H_2O$ (F., B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (Sch.). Lange, nadelförmige Prismen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Sch.). Monokline Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ und mit $6H_2O$ (F.). — $Ag.\bar{A}$ (F., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol (Fittig, Brückner).

Amidomesitylensäuren $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. 1. o-Amidomesitylensäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (Schmitz, *A.* 193, 171). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (Sch.); 190° (Jacobsen, *B.* 11, 2055). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und (a-)m-Xylidin (Sch.). Mit salpetriger Säure entsteht o-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

2. p-Amidomesitylensäure. *Bildung.* Aus p-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (Fittig, Brückner, *A.* 147, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

235°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und (v-)m-Xylidin (SCHMITZ). Wird von salpetriger Säure in p-Oxymesitylensäure übergeführt (JACOBSEN, *B.* 12, 608). — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Lange Nadeln.

Mesitylensulfonsäuren $C_9H_{10}SO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylensäure mit Schwefelsäureanhydrid entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Darstellung der Calciumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in Wasser weniger löslich (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 218).

1. α-Säure. Liefert beim Schmelzen mit Kali o-Oxymesitylensäure. Das Kaliumsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid, welches sich mit NH_3 zu Mesitylensulfaminsäure (?) $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$ umsetzt. Behandelt man diese nacheinander mit PCl_5 und NH_3, so resultirte in Amid $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO.NH_2$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 287—288° schmilzt, sich sehr schwer in kochendem Wasser löst und von conc. Salzsäure nicht zerlegt wird. — $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

2. β-Säure $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

Mesitylensulfaminsäuren $C_9H_{11}NSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$.

1. o-Mesitylensulfaminsäure $(CO_2H:CH_3:CH_3:SO_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylensulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (HALL, REMSEN, *B.* 10, 1040; JACOBSEN, *A.* 206, 167). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 263° (cor.) (JACOBSEN). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° oder bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali unter Abscheidung von Mesitylensäure. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht ebenfalls Mesitylensäure, daneben aber m-Xylolsulfamid (Schmelzp.: 137°) (J.). Wird von $KMnO_4$ in Uvitinsulfaminsäure $C_6H_2(CH_3)(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

Nach HALL u. REMSEN (*Am.* 2, 131) existirt die freie Säure nicht, sondern bestehen die bei 263° schmelzenden Krystalle aus dem Anhydride $C_9H_9NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2 \left\langle {SO_2 \atop CO} \right\rangle NH$.

$Ca(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 6H_2O$. Lange, flache Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., R., *Am.* 2, 134). Hält $5H_2O$ (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,27 und bei 20—22° 14 Thle. des krystallisirten Salzes (J.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln (H., R.). Hält $3H_2O$ (J.). — $Ag.C_9H_8NSO_4$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (H., R., *Am.* 2, 135).

2. p-Mesitylensulfaminsäure $(CO_2H:CH_3:SO_2:CH_3 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, bei der Oxydation von (100 g) Mesitylensulfamid (gelöst in 50 g KHO, 2 l H_2O) mit Chamäleonlösung (200 g $KMnO_4$, 3 l Wasser) (JACOBSEN). Durch annäherndes Neutralisiren mit HCl wird aus der Lösung zunächst das unoxydirte Amid gefällt und dann durch mehr HCl die Sulfaminsäuren, welche man durch Darstellung ihrer Calciumsalze trennt; das Salz der p-Säure krystallisirt zuerst aus. — Lange, feine Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (cor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heißem aber sehr viel leichter als die o-Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit conc. HCl auf 200° wird Mesitylensäure abgespalten. Geht bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali oder Natron in p-Oxymesitylensäure über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen; mäßig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 2,05 Thle. krystallisirtes Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine, ultramarinblaue, monokline Prismen.

2. **Xylylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ $(CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Xylylsäure, bei der Oxydation von Pseudocumol a-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure. Die gebildeten Säuren werden mit Wasserdämpfen überdestillirt und, nach dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, an Kalk gebunden Erst krystallisirt das Salz der p-Xylylsäure, dann jenes der Xylylsäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 269). Xylylsäure entsteht auch beim Behandeln von Brom-m-Xylol mit CO_2 und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 186). — *Darstellung.* Man leitet $COCl_2$ in mit überschüssigem Aluminiumchlorid versetztes m-Xylol, erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100° und zerlegt das gebildete Chlorid $C_6H_3(CH_3)_2.COCl$ mit Wasser (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1968). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser), monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Sublimirt unzersetzt. Siedep.: 267° bei 727 mm (A., M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol. Geht bei der Oxydation durch (verdünntes) Chromsäuregemisch in Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (A., M.).

Chlorid $C_9H_9O.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 25,5—25,6°. Siedep.: 234—236° (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1970).

Amid $C_9H_9O.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 179—181°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren (HCl..) zu Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden (ADOR, MEIER).

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_9H_9O.NH(C_6H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 138,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol (ADOR, MEIER).

Nitroxylylsäure — s. p-Xylylsäure.

3. p-**Xylylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Pseudocumol durch verdünnte Salpetersäure (s. Xylylsäure) (FITTIG, LAUBINGER). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und o-Xylol. Geht bei längerem Kochen mit verd. Salpetersäure in Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Spieſse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Nitroxylylsäure $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Nitropseudocumol mit Chromsäuregemisch (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol. — Ist als ein Derivat der Xylylsäure aufzufassen (?). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei Blutwärme.

4. v-**Xylylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CH_3:CO_2H:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (v-)m-xylolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (JACOBSEN, *B.* 11, 21). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97—99°. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol.

Eine Säure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ entsteht auch beim Kochen des Ketons $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Kalilauge (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Sie liefert bei der Oxydation die Säuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ und $C_6H_3(CO_2H)_3$.

5. o-**Aethylbenzoësäure** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenoncarbonsäure $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ oder von Phtalylessigsäure $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2206). — Platten und Schüppchen. Schmelzp.: 62°. — $Ag.\bar{A}$. Lange, feine Nadeln.

6. p-**Aethylbenzoësäure** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Diäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 290). Aus p-Bromäthylbenzol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, THORPE, *B.* 2, 421). — Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure in Terephtalsäure über. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in etwa 45 Thln. kalten Wassers (K., T.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Hellblauer Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

7. α-**Xylylsäure** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ (aus käuflichem Xylol) mit Alkohol und Cyankalium entsteht α-Xylylsäurenitril (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 42°. Leicht löslich in Wasser. Ist wahrscheinlich ein m-Derivat. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Leicht in Wasser lösliche Nadeln.

8. **Hydrozimmtsäure** (Homotoluylsäure, Benzylessigsäure, Phenylpropionsäure) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtsäure und Natriumamalgam (ALEXEJEW, ERLENMEYER, *A.* 121, 375); beim Erhitzen von Zimmtsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 100° (POPOW, *Z.* 1865, 111). Aus Phenyläthylchlorid $C_6H_5.C_2H_4Cl$ und alkoholischem Cyankalium entsteht Hydrozimmtsäurenitril (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 249). Beim Erhitzen von rohem Natriumacetessigester mit Benzylchlorid entstehen Hydrozimmtsäureester und Dibenzylessigsäureester (SESEMANN. *B.* 6, 1086; 10, 758). $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Benzylmalonsäure auf 180°. $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$ (CONRAD, *A.* 204, 176). Bei der Pankreasfäulniss von Eiweiſs werden Hydrozimmtsäure, Buttersäure und Valeriansäure gebildet (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 107); Hydrozimmtsäure entsteht auch bei der Fäulniss von Fibrin (H. u. E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649). Bei der Fäulniss von Rinderhirn (1 Thl. Hirn, 6 Thle. H_2O) bei 35—40° entstehen, neben Hydrozimmtsäure, Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ (Essigsäure bis Capronsäure), p-Kresol, Skatol und Spuren von Indol (STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 17). — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure

(Siedep.: 127°) und $^1/_8$ Thle. rothem Phosphor und destillirt die gebildete Säure. Die über 280° siedenden Antheile werden besonders aufgefangen (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680).

Verhalten und Salze der Hydrozimmtsäure: ERLENMEYER, *A.* 137, 327. — Monoklin e (?) Krystalle (aus Alkohol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47°; Siedep.: 280° (cor.) bei 754 mm. Löslich in 168 Thln. Wasser von 20°, viel löslicher in heißem und noch leichter in Alkohol. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Liefert beim Schmelzen mit Natron CO_2, Benzol und etwas Diphenyl $(C_6H_5)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Hippursäure über (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Hält $1^1/_2H_2O$ (FITTIG, KIESOW). — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Zn.Ā_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 20). — $Pb.Ā_2 + H_2O$. Feine Nadeln; schmilzt in kochendem Wasser harzartig. — $Cu.Ā_2$ (bei 130°). Blaugrünes Pulver, in Wasser sehr schwer löslich. — Ag.Ā. In Wasser beinahe unlösliches Pulver (POPOW).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.C_9H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 238—239° (cor.). Spec. Gew. = 1,0455 bei 0°, = 1,0180 bei 49° (E.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_9H_9O_2$. Siedep.: 247—249° (cor.). Spec. Gew. = 1,0343 bei 0°, = 0,9925 bei 49° (E.). Siedep.: 244,7—245° bei 738,2 mm (BRÜHL, *A.* 200, 192).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_5H_{11}.C_9H_9O_2$. Siedep.: 291—293° (cor.) bei 753,7 mm. Spec. Gew. = 0,9807 bei 0°, = 0,9520 bei 49° (E.).

Benzylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5.CH_2).C_9H_9O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von essigsaurem Benzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). $2CH_3.CO_2(CH_2.C_6H_5) + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7 + CH_3.CO_2Na + H$. — Flüssig. Siedep.: 290—300°; spec. Gew. = 1,074 bei 21° (gegen Wasser von 17,5°). Wird von Alkalien sehr schwer verseift. Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium in Toluol und Zimmtsäure. $C_9H_9O_2.C_7H_7 = C_7H_8 + C_9H_8O_2$.

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) (HOFMANN, *B.* 7, 520). — Flüssig. Siedep.: 253,5° (261° cor.). Spec. Gew. = 1,0014 bei 18°.

Chlorhydrozimmtsäure (Phenyl-β-Chlorpropionsäure) $C_9H_9ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 12, 1610). *Bildung.* Beim Vermischen einer conc. wässrigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 95). Bei zweijährigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten, essigsauren Lösung von Zimmtsäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmelzp.: 126°. Spaltet sich beim Erhitzen in HCl und Zimmtsäure (G.). Wird von Soda, schon in der Kälte, in CO_2, HCl und Styrol zerlegt (E.).

Dichlorhydrozimmtsäure (Phenyldichlorpropionsäure) $C_9H_8Cl_2O_2 = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.C_2H_2Cl(OH).CO_2H$ und rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in CS_2 (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmilzt unter schwacher Brauung bei 162—164° (E.). Wird von heißem Wasser langsamer zersetzt als Phenyldibrompropionsäure, aber mit Soda tritt, fast quantitativ, Spaltung in CO_2, HCl und Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ ein. Unlöslich in Wasser.

Bromhydrozimmtsäuren $C_9H_9BrO_2$. 1. α-Phenylbrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 96). Bei mehrtägigem Stehen von Zimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 132) oder bei kurzem Erwärmen von Zimmtsäure mit Eisessig, der vorher mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1221). — Blättchen oder monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). (BODEWIG, *B.* 12, 538). Schmelzp.: 137° (F., B.); zerfällt bei wenig höherer Temperatur in HBr und Zimmtsäure. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff (Unterschied von Zimmtsäure). Zerfällt beim Kochen mit (10 Thln.) Wasser in HBr, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure, neben wenig CO_2 und Styrol C_8H_8. Kalte Sodalösung bewirkt wesentlich Spaltung in CO_2, HBr und Styrol; daneben werden nur wenig Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet (F., B.).

2. p-Bromhydrozimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf trockne Hydrozimmtsäure, in der Kälte. Lässt man Bromdampf bei 160° auf Hydrozimmtsäure einwirken, so entsteht nur Zimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 341). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Hydrozimmtsäure in 60 Thln. heißem Wasser wird mit der Lösung von 1,5 Thln. Brom in 50 Thln. Wasser vermischt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683) oder

man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus CS_2 (GÖRING, *J.* 1877, 858). — Platte, dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136°; Siedep.: 250° bei 30 mm. (G.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und CS_2. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von AgBr. (G.).

Dibromhydrozimmtsäuren $C_9H_8Br_2O_2$. 1. Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäurebromid) $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Zimmtsäure verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit (2 At.) Brom (A. SCHMITT, *A.* 127, 320). Beim Erwärmen von Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 91). — *Darstellung.* Man giebt zu, in CS_2 gelöster, Zimmtsäure die theoretische Menge Brom, ebenfalls gelöst in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 140). — Blättchen oder monokline Krystalle (BODEWIG). Schmelzp.: 195° (G.). Zersetzt sich nahe beim Schmelzpunkte. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in CS_2. Geht durch Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure über. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure und β-Bromstyrol C_8H_7Br. Sodalösung bewirkt, in der Kälte, langsam die gleiche Spaltung; sie wird durch überschüssige Soda verzögert (FITTIG, KAST, *A.* 206, 33). — $Na.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (SCHMITT; vrgl. FITTIG, BINDER, *A.* 195, 143). — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen (Sch.).

Methylester $CH_3.C_9H_7Br_2O_2$. Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 117° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1220; 12, 538).

Aethylester $C_2H_5.C_9H_7Br_2O_2$. Grofse monokline Krystalle (aus Aether und $CHCl_3$). Schmelzp.: 69°. Kocht man seine Lösung in Toluol mit Silberbenzoat, so entsteht der Ester $C_9H_7(C_7H_5O_2)_2O_2.C_2H_5$ (ANSCHÜTZ, KINNICUTT).

Normalpropylester $C_3H_7.C_9H_7Br_2O_2$. Schmelzp.: 23° (A., K., *B.* 12, 538).

Ester $C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$ s. Styracintetrabromid.

2. Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Brom auf Hydrozimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 343). — Schmierige Krystallmasse. Sehr löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali oder Kochen mit Wasser zerlegt unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308).

Phenyltribrompropionsäuren $C_9H_7Br_3O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr_2.CO_2H$ und $C_6H_5.CBr_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus den beiden isomeren Bromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2$ entstehen, durch Addition von Brom, zwei isomere Phenyltribrompropionsäuren (GLASER, *A.* 143, 335).

α-Säure. *Bildung.* Aus α-Bromzimmtsäure. — Kleine flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 132°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

β-Säure. *Bildung.* Aus β-Bromzimmtsäure. — Fällt aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, ölig nieder. Erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum und schmilzt dann bei 45—48°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Phenylchlorbrompropionsäure $C_9H_8ClBrO_2 = C_6H_5.C_2H_2BrCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3$ und rauchender Bromwasserstoffsäure oder aus Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ und rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 92). — Rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 179—180°. Sublimirt leicht bei 160°.

Phenyljodpropionsäure $C_9H_9JO_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer conc. wässrigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 97). Aus Zimmtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 133). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 119—120°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser fast ganz in HJ und Zimmtsäure, während Sodalösung eine ebenfalls nahezu vollständige Zerlegung in CO_2, HJ und Styrol bewirkt (F., B.).

Nitrohydrozimmtsäuren $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. 1. o-Nitrohydrozimmtsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroamidohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — *Darstellung.* Man löst völlig trockne salzsaure Nitroamidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol, setzt, unter guter Kühlung, Aethylnitrit hinzu und fällt mit Aether. Der Niederschlag (Diazonitrohydrozimmtsäurechlorid (?) wird in wenig kaltem Wasser gelöst, mit viel absolutem Alkohol vermischt und langsam zum Kochen erhitzt. — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Carbostyril über. — $Ag.C_9H_8NO_4$. Mikroskopische Plättchen; löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8NO_4$. Oelig.

2. p-Nitrohydrozimmtsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Eintragen von Hydrozimmtsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869,

193). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser befreit man die p-Säure von der beigemengten o-Säure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 132). — Kleine, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163—164° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer in CS_2. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine, feine Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_8(NO_2)O_2$. Kleine, flache, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1879, 708) Krystalle. Schmelzp.: 33—34°.

Dinitrohydrozimmtsäure $C_9H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 6 g Hydrozimmtsäure in 60 g kalte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne abzukühlen, 40 g Vitriolöl hinzu und fällt endlich mit Wasser (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (G. Z., *B.* 12, 600). Löslich in kochendem Wasser, in Aether, Alkohol weniger gut in warmen Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_7(NO_2)_2O_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 32°.

Bromnitrohydrozimmtsäuren $C_9H_8BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. 1. p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom; entsteht, neben einer grösseren Menge der m-Nitrosäure, durch Nitriren von p-Bromhydrozimmtsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1682). — Gelbliche, flache Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141—142,5°. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure p-Bromhydrocarbostyril.

2. p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : Br = 1:3:4$). *Darstellung.* 1 Thl. Hydrozimmtsäure wird, unter Kühlung, in 8 Thle. rauchende Salpetersäure eingetragen, die Lösung auf Eis gegossen, die ausgefällten Säuren in NH_3 gelöst und kochendheiſs mit $BaCl_2$ gefällt. Beim Erkalten krystallisirt das Barymsalz der o-Nitrosäure. Die Säure aus den Mutterlaugen dieses Salzes wird an Kalk gebunden (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Schmelzp.: 90—95°. Giebt bei der Reduktion (mit Sn und HCl) p-Bromamidohydrozimmtsäure. — Das Calciumsalz bildet lange, schwer in Wasser lösliche Nadeln.

o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Nitrozimmtsäure und Brom. Im Sonnenlicht erfolgt die Vereinigung nicht (BAYER, *B.* 13, 2257). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung und Bildung einer Spur Indigo bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge in HBr und o-Nitropropiolsäure und dann in Isatin. Beim Erhitzen mit Soda oder $BaCO_3$ entsteht gleichzeitig etwas Indigblau. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge wird Indol gebildet.

Methylester $CH_3.C_9H_6Br_2NO_4$. Schmelzp.: 98—99°.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6Br_2NO_4$. Schmelzp.: 110—111°.

Amidohydrozimmtsäuren $C_9H_{11}NO_2$. 1. α-Amidophenylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenyl-α-Brompropionsäure $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2H$ und conc. wässrigem Ammoniak bei 0° (POSEN, *A.* 195, 144). — Groſse monokline (CALDERON, *J.* 1880, 372) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Ziemlich indifferent. Verbindet sich nicht mit Basen. — Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt Amidophenylpropion in Zimmtsäure und Ammoniak. — Die Salzsäureverbindung $C_9H_{11}NO_2.HCl$ erhält man durch Lösen der Säure in Salzsäure (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) und Fällen der Lösung mit dem 2—3 fachen Volumen, kalter rauchender Salzsäure. Die Verbindung bildet stark glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen (POSEN, *A.* 200, 97).

Phenyllaktimid $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH\langle{NH \atop CO}\rangle$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Amidophenylpropionsäure in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Wasser und Erwärmen auf 60—70°. $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$ (POSEN, *A.* 200, 97). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. Phenylamidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben viel Asparagin, in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 14, 1785). — *Bildung.* Bei der Zersetzung von Albumin durch Baryt (?) und von Albuminaten mit salzsaurem Zinnchlorür (?) (SCHULZE, BARBIER). — Krystallisirt

aus concentrirten, warmen, wässrigen Lösungen wasserfrei in Blättern, aus verdünnteren mit Krystallwasser in sehr feinen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wenig in Weingeist. Liefert mit Chromsäuregemisch Benzoësäure. Schmilzt bei etwa 250° dabei in Wasser, CO_2, eine Base $C_8H_9.NH_2$ u. a. zerfallend. — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$. Blassblaue Schuppen, unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen.

3. o-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande; nur das Anhydrid dieser Säure — Hydrocarbostyril — ist bekannt.

Hydrocarbostyril C_9H_9NO = [Strukturformel: Benzolring (CH, CH, CH, CH, C, C) kondensiert mit Ring aus C, CH_2, CH_2, CO, NH]. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 194). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Destillirt unzersetzt. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. warmer Salzsäure. Sehr beständig. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140°, Dichlorchinolin $C_9H_5Cl_2N$.

p-Bromhydrocarbostyril $C_9H_8BrNO = C_6H_3Br\langle{NH \atop C_2H_4}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Lange, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

3. m-Amidohydrozimmtsäure. **p-Brom-m-Amidohydrozimmtsäure** $C_9H_{10}BrNO_2 = C_6H_3Br(NH_2).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{10}BrNO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba(C_9H_9BrNO_2)_2$.

4. p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 195). — Schmelzp.: 131°. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig, die Verbindungen mit Säuren krystallisiren gut. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Oxyhydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_3$ über. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom entsteht p-Bromhydrozimmtsäure. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Nitroamidohydrozimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_2H_4.CO_2H(C_2H_4:NO_2:NH_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 601). — Chromrothe, breite Platten oder flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in CS_2. Giebt mit salpetriger Säure o-Nitrohydrozimmtsäure.

Diamidohydrozimmtsäure. Es sind nur o-Derivate des Anhydrids dieser Säure bekannt.

Amidohydrocarbostyril $C_9H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_3\langle{C_2H_4.CO \atop NH}\rangle$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 602). — Lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in kochendem Wasser, warmem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Feine Nadeln.

Bromamidohydrocarbostyril $C_9H_9BrN_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Amidohydrocarbostyril in Eisessig mit Brom (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 218—219°. Ziemlich löslich in Eisessig oder Alkohol.

Dibromamidohydrocarbostyril $C_9H_8Br_2N_2O$. *Bildung.* Wie die Monobromverbindung (G., Z.). — Lange, platte Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 179°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$.

Hydrozimmtsulfonsäuren $C_9H_{10}SO_5$. 1. m-Hydrozimmtsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht aus der gebromten Säure durch Behandeln mit Natriumamalgam (GÖRING, *J.* 1877, 860). — Das Natriumsalz geht beim Schmelzen mit Aetzkali in m-Oxybenzoësäure über. — $Ba(C_9H_9SO_5)_2 + 5H_2O$. Kleine, tafelförmige, trikline Krystalle.

p-Brom-m-Hydrozimmtsulfonsäure $(SO_3H).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Man trägt (1 Thl.) p-Bromhydrozimmtsäure in (3 Thle.) höchstens 60° warme, rauchende Schwefelsäure ein, lässt 12 Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser (GÖRING). —

Rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$. — $Na.C_9H_8BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ca.C_9H_7BrSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; — $Ca(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Monokline Tafeln. — Das neutrale Baryumsalz bildet mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle. — $Ag_2.C_9H_7BrSO_5$.

2. Phenylpropionsulfonsäure $C_6H_5.C_2H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Zimmtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit entsteht phenylpropionsulfonsaures Kalium. $C_9H_8O_2 + K_2SO_3 = C_9H_8K_2SO_5$ (VALET, *A.* 154, 63). — Die freie Säure bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder conc. Salzsäure unverändert. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Zimmtsäure und schweflige Säure. Wird vom Chromsäuregemisch nur langsam oxydirt. Conc. Salpetersäure wirkt nitrirend. — $K_2.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser; — $K.C_9H_9SO_5$. *Bildung.* Aus dem neutralen Salze und Essigsäure. — Nadeln. Löslich in 25,9 Thln. Wasser von 15°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $Ca.C_9H_8SO_5$ (bei 120°) Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. — $C_9H_8SO_5.Zn. + C_9H_8SO_5K_2$. Krystallwarzen. — Das Bleisalz erhält man beim Versetzen einer kochenden Lösung des sauren Kaliumsalzes mit $Pb(OH)_2$. — Klebriges Pflaster. — $Ag_2.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

9. **Hydratropasäure** $C_6H_5.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Atropasäure $C_9H_8O_2$ mit Natriumamalgam (KRAUT, *A.* 148, 244). — Flüssig, erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 264—265° (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 165). Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Beim Erkalten einer heifsen, wässrigen Lösung scheidet es sich mit $2H_2O$ aus (F., W.). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (K.).

Chlorhydratropasäuren $C_9H_9ClO_2$. 1. α-Säure $C_6H_5.CCl(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 (LADENBURG, *B.* 12, 948). Die Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure, in der Kälte (MERLING, *A.* 209, 19). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (M.). Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in CS_2. Liefert beim Kochen mit Soda kein Styrol.

2. β-Säure (β-Chlorphenylpropionsäure) $CH_2Cl.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von blausaurem Acetophenon $C_6H_5.C(OH)(CN).CH_3$ mit rauchender Salzsäure auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 238). Aus Atropasäure und (bei 0° gesättigter) Salzsäure bei 100° (MERLING, *A.* 209, 3). — Täfelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 87—88° (M.). Fängt bei 170° an sich zu zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol und in heifsem Chloroform; schwerer in Ligroïn; löslich in CS_2. Wird von Kaliumcarbonat, in der Kälte, nicht verändert; beim Kochen damit tritt Spaltung in HCl, Tropasäure und kleine Mengen von Styrol und Atropasäure ein. Auch bei mehrstündigem Kochen von β-Chlorhydratropasäure mit Wasser werden wesentlich nur HCl und Tropasäure erhalten.

Bromhydratropasäuren $C_9H_9BrO_2$. 1. α-Säure (α-Bromphenylpropionsäure) $CH_3.CBr(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure (MERLING, *A.* 209, 13), aus Atropasäure und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, WURSTER). Wird rein erhalten aus Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte. Entsteht auch beim Ueberleiten von trocknem Bromwasserstoffgas bei 0° über Atropasäure (?) (MERLING). — Trikline (?) Tafeln (aus Ligroïn-Schwefelkohlenstoff). Viel leichter zersetzbar als β-Bromhydratropasäure. Geht beim Schmelzen nicht in diese Säure über. Schmelp.: 93—94°. Wird von kaltem Ammoniak oder beim Kochen mit Sodalösung in HBr, Atrolaktinsäure und wenig Atropasäure zerlegt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn.

2. β-Säure (β-Bromphenylpropionsäure) $CH_2Br.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 10 g Atropasäure mit 200 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MERLING, *A.* 209, 9). — Kleine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat wesentlich in HBr und Tropasäure; daneben werden kleine Mengen von Styrol und Atropasäure gebildet. Giebt mit conc. Ammoniak β-Amidohydratropasäure.

Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2 = C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Atropasäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (FITTIG, WURSTER). — Spiefse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Acetophenon und HBr. $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = CO_2 +$

$C_6H_5.CO.CH_3 + 2HBr$. Erhitzt man Dibromhydratropasäure mit wenig Wasser, im Rohr auf 100°, so entsteht, neben Acetophenon, etwas Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine neutral gehaltene Lösung von Dibromhydratropasäure entstehen Hydratropasäure und Phenylmilchsäure. Beim Erhitzen mit 3 Mol. Natron zerfällt Dibromhydratropasäure, wie durch Wasser, mit überschüssigem Natron oder Soda werden aber HBr und Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und nur sehr wenig Acetophenon gebildet (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30).

Tribromhydratropasäure $C_9H_7Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromatropasäure und Brom, beide in CS_2 gelöst (FITTIG, WURSTER). — Kleine Nadeln oder Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in CS_2 und Chloroform, schwerer in Ligroïn.

Amidohydratropasäuren $C_9H_{11}NO_2$. 1. *α*-Säure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.C(OH)(C_6H_5).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1981). Um die Säure zu gewinnen wird das Nitril erst kalt mit rauchender Salzsäure behandelt und dann mit verdünnter Salzsäure und etwas Alkohol erhitzt. — Atlasglänzende, federartig verzweigte Nadeln. Sublimirt gegen 260° ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht quantitativ Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$. — Die Metallsalze der *α*-Amidohydratropasäure sind in Wasser leicht löslich; das Kupfersalz bildet hellblaue Nadeln. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln; es löst sich in absolutem Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CN$. Gelbbraunes Oel; ziemlich beständig (T., K.).

2. *β*-Säure $NH_2.CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Atropasäure und Phenylmilchsäure, bei einigem Stehen von *β*-Bromhydratropasäure mit conc. Ammoniak (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 158; MERLING, *A.* 209, 11). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

10. **Lauroxylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Laurol $C_{11}H_{16}$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 151). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem, leicht in Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **Cumylsäure** (Durylsäure) $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit verdünnter Salpetersäure (JANNASCH, *Z.* 1870, 449). — Zolllange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Tafelförmige Prismen.

2. **Isodurylsäuren.** *Bildung.* Beim Kochen von a-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure entstehen zwei Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ in nahezu gleicher Menge (BIELEFELDT, *A.* 198, 384). Die Säuren werden an Kalk gebunden; erst krystallisirt das Salz der *α*-Säure.

α-Isodurylsäure. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser), grofse monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 215°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine feine Nadeln.

β-Isodurylsäure. Schmelzp.: 120—123°. Beträchtlich löslich in kochendem Wasser; in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn u. s. w. viel löslicher als die *α*-Säure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Nadeln, leichter in Wasser löslich als das Salz der *α*-Säure.

3. **Cuminsäure** p-$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Cuminol) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 74). Cymol $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Cuminsäure über (NENCKI, ZIEGLER, *B.* 5, 749). — *Darstellung.* Man bringt in einer eisernen Retorte 1 Thl. Aetzkali zum Schmelzen und lässt allmählich 1 Thl. Römisch-Kümmelöl hinzutropfen. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so übergiefst man die Masse mit Wasser, destillirt das unangegriffene Oel ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure. Die Säure wird an Kalk oder Magnesia gebunden und das umkrystallisirte Salz durch HCl zerlegt (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 302). — 6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) vermischt und dann allmählich eine Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 5 stündigem Stehen in der Kälte zerstört man die noch vorhandene Mangansäure durch Alkohol und fällt dann mit Salzsäure (MEYER,

Rosicki, *B.* 11, 1790). — Prismatische Tafeln (aus Alkohol). (Diklinometrische Krystalle(?) Schabus, *J.* 1862, 268). Schmelzp.: 115° (Persoz, *A.* 44, 312); 116,5° (Jacobsen, *B.* 12, 1516). Spec. Gew. = 1,1625 bei 4° (Schröder, *B.* 12, 1612). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Cumol $C_6H_5.C_3H_7$. Geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in Terephtalsäure über. Mit Chamäleonlösung entsteht erst eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ und dann Terephtalsäure.

Salze: Beilstein, Kupffer. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,825 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,810 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,996 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (Gerhardt, Cahours).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5.C_{10}H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 240° (Gerhardt, Cahours).

Phenylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Phenolkali (Scrugham, *A.* 92, 318). Bei der Destillation von Cuminsäuresalicylsäure $C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O_3$ (Kraut, *J.* 1858, 406). — Schmelzp.: 57—58° (K.).

Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$. *Darstellung.* Aus Cuminsäure und PCl_5 (Cahours, *A.* 70, 45). — Flüssig. Siedep.: 256—258°; spec. Gew. = 1,070 bei 15°.

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Natriumcuminat (Gerhardt, *A.* 87, 77). — Dickes Oel, das mit der Zeit theilweise fest wird.

Essigcuminsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Acetylchlorid (Gerhardt). — Flüssig, schwerer als Wasser.

Oenanthcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{24}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_{13}O$. Flüssig (Malerba, *A.* 91, 103).

Benzoëcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Benzoylchlorid (Gerhardt). — Dickflüssiges Oel. Spec. Gew. = 1,115 bei 23°.

Cuminylsuperoxyd $(C_{10}H_{11}O)_2O_2$. *Bildung.* Aus Baryumsuperoxydhydrat und Cuminylchlorid (Brodie, *J.* 1863, 317). — Lange Nadeln (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen.

Cuminamid $C_{10}H_{11}O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak oder bei mehrtägigem Stehen von Cumonitril mit alkoholischem Kali (Field, *A.* 65, 49). Aus Cuminsäureanhydrid und Ammoniak (Gerhardt, *A.* 87, 167). — *Darstellung.* Man verreibt Cuminylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat (Gerhardt, Chiozza, *A.* 87, 299). — Tafeln oder Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Anilin (Cahours, *A.* 70, 46). — Nadeln (aus Alkohol).

Cuminbenzolsulfamid $C_{16}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_{10}H_{11}O)$. *Bildung.* Aus Benzosulfamid und Cuminylchlorid (Gerhardt, Chiozza, *J.* 1856, 505). — Rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in heifsem, ammoniakalischem Wasser giebt mit Silbernitrat das in Nadeln krystallisirende Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O).Ag$. Das Silbersalz löst sich leicht in Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O)Ag.NH_3$ in perlmutterglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in siedendem Wasser und entwickelt bei längerem Kochen etwas Ammoniak.

Cumonitril $C_{10}H_{11}N = C_9H_{11}.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminamid oder von cuminsaurem Ammoniak (Field, *A.* 65, 51); aus Kaliumcuminat und Bromcyan (Cahours, *A.* 108, 320). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Cuminsäure mit (1 Mol.) Rhodankalium (Letts, *B.* 5, 674). — Flüssig. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 0,765 bei 14° (F.). Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Geht beim Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in Cuminamid über.

Bromcuminsäuren $C_{10}H_{11}BrO_2$. 1. Bromcuminsäure $C_3H_7.C_6H_3Br.CO_2H$ *Bildung.* Beim Behandeln von cuminsaurem Silber (Naquet, Luginin, *Z.* 1866, 333) oder von Cuminsäure (Gerichten, *B.* 11, 1719) mit Brom. — Krystalle. Schmelzp.: 146° (N., L.); 151—152° (G.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Das Silbersalz verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Blätter (G.).

2. Brompropylbenzoësäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminsäure mit Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° (Czumpelik, *B.* 3, 478). — Krystalle (aus Ligroïn). Zerfällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome in HBr und Allylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_2$. Mit alkoholischem Kali tritt Spaltung in HBr und Aethoxylpropylbenzoësäure $C_2H_5O.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ ein.

m-Nitrocuminsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H:NO_2:C_3H_7$ = 1:3:4).

Bildung. Beim Kochen von Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 69, 243). — Gelbliche Schüppchen (aus Alkohol). Schiefprismatische Krystalle (DITSCHEINER, *B.* 12, 78). Schmelzp.: 156—157° (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Wird Nitrocuminsäure dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkalien löst. (Verhalten desselben: PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 589). — Pb.$Ā_2$. Amorpher Niederschlag (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 78). — Ag.Ā (L., ST.).

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumonitril in Salpeterschwefelsäure, unter Abkühlung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitrocuminsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminsäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 243). — Hellgelbe, trikline (?) Krystalle (aus Alkohol) (KRAUT, *J.* 1858, 270). Schmelzp.: 220° (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. — Ca.$Ā_2$. Gelbe Nadeln (K.). — Ag.Ā + H_2O (K.).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_9(NO_2)_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (KRAUT).

Amid $C_{10}H_9(NO_2)_2O.NH_2$. Dicke, gelbe Säulen (aus Alkohol) (KRAUT).

m-Amidocuminsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocuminsäure entstehen zwei Amidocuminsäuren, von denen die eine bei 104,4°, die andere bei 129° schmilzt. Nach einmonatlichem Stehen werden die Krystalle der bei 104,4° schmelzenden Säure trübe und gehen in die bei 129° schmelzende Säure über (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747). Diese Umwandlung erfolgt sofort und leicht, wenn man die bei 104° schmelzende Säure mit viel Wasser kocht. Es giebt nur eine Amidocuminsäure (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1661). — Amidocuminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Cumidin $C_6H_4(NH_2).C_3H_7$. Wird von salpetriger Säure in Thymooxycuminsäure übergeführt (CAHOURS, *A.* 109, 18).

$C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ (CAHOURS; LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_{10}H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (C.). — $Zn(C_{10}H_{12}NO_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser) (LIPPMANN, LANGE). — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag (L., L.).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{12}NO_2$. *Bildung.* Aus Nitrocuminsäureäthylester und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS). — Schweres Oel. Verbindet sich mit Mineralsäuren.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CN$. *Bildung.* Aus Nitrocuminsäurenitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Große Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das salzsaure Salz bildet sechsseitige Tafeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylamidocuminsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}(NH.C_2H_5)O_2$. *Bildung.* Aus Amidocuminsäure und Jodäthyl bei 105° (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1662). — $Ag.C_{12}H_{16}NO_2$. Niederschlag.

Diamidocuminsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Dinitrocuminsäure mit Essigsäure und Eisenfeile (BOULLET, *J.* 1856, 467).

Diazoamidocuminsäure $C_{20}H_{23}N_3O_4 = C_{10}H_{11}O_2.N:N.NH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eiskalte, alkoholische Lösung von Amidocuminsäure (GRIESS, *A.* 117, 62). — Gelbe, mikroskopische Prismen und Blättchen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Das Baryumsalz ist ein amorphes, gelbes Pulver. — Das Silbersalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Thiocuminamid $C_{10}H_{13}NS = C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Cumonitril (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). — Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in die Base $C_{10}H_{15}N$ über.

Sulfid $C_{20}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.C{=}N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad >S\,| \\ C_3H_7.C_6H_4.C{=}N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid mit einer alkoholischen Jodlösung (WANSTRAT, *B.* 6, 332). — Prismen. Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Wird von verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge tritt Spaltung in Schwefel und Cumonitril, resp. Cuminsäure und Ammoniak, ein.

Cuminursäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{11}O.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminyl-

chlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Glycinsilber (CAHOURS, *A.* 109, 31). Cymol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über (JACOBSEN, *B.* 12, 1512). — Wird aus der wässrigen Lösung ihrer Salze in Schuppen gefällt. Schmelzp.: 168°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr, in Glycin und Cuminsäure.

Salze: JACOBSEN. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser von 6° lösen 0,45 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (CAHOURS).

Isocuminsäure und Terecuminsäure s. Cuminaldehyd.

4. **o-Normal-Propylbenzoesäure** $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 200°. $C_{11}H_8O_4 + H_4 = C_{10}H_{12}O_2 + CO_2$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). — Blättchen und Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich.

5. **p-(Normal-) Propylbenzoësäure** $(CH_3.CH_2.CH_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746) oder von p-Dipropylbenzol $C_6H_4(CH_2.CH_2.CH_3)_2$ (H. KÖRNER, *B.* 11, 1866) mit verdünnter Salpetersäure. — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 138—139° (P., S.), 140° (K.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter oder Tafeln. — $Ag.\bar{A}$ (P., S.).

6. **p-Methylhydrozimmtsäure** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus der gechlorten Säure mit Natriumamalgam (GERICHTEN, *B.* 11, 1719). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether.

o-Chlor-p-Methylhydrozimmtsäure $C_{10}H_{11}ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.C_2H_4.CO_2H$ (C_2H_4: $Cl:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcymol $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (aus Thymol und PCl_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) (GERICHTEN, *B.* 11, 365). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

7. **Methylbenzylessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$. *Bildung.* Der Benzylester entsteht, neben etwas Toluol, Propionsäure und Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$, beim Erwärmen von Propionsäurebenzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 312). Methylbenzylacetessigester zerfällt beim Erwärmen mit höchst conc. wässriger Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure. $C_2H_3O.C\begin{smallmatrix}CH_3\\C_7H_7\end{smallmatrix}.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.CH(C_7H_7).CO_2H + C_2H_6O + C_2H_4O_2$. — Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure. $CH_3.C(C_7H_7)(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(C_7H_7)CO_2H$. Durch Wasserstoffanlagerung an Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 181). — Krystallblätter. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 272° (C., B.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,309 Thle. Säure (C., B.). — $Ag.C_{10}H_{11}O_2$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,248 Thle. Salz (C., B.).

Benzylester $C_7H_7.C_{10}H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 320—325°. Erstarrt nicht in der Kälte. Spec. Gew. = 1,046 bei 16,5°. Wird nur sehr schwer durch Alkalien verseift. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Toluol, Wasserstoff und Phenylcrotonsäure (C., H.).

Dibrommethylbenzylessigsäure $C_6H_5.C_3H_4Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylcrotonsäure und Brom (CONRAD, HODGKINSON). — Schmelzp.: 135°.

8. **Säure** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br_2.CO_2H$ oder $CH_3.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Cymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). — Glänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_9Br_2O_2)_2 + 3H_2O$.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. **Carbocymolsäure** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von cymolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (PATERNÒ, FILETI, *B.* 8, 442). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 725).

Amid $C_{11}H_{13}O.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali. — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform (PATERNÒ, FILETI).

2. **Homocuminsäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Man erhält das Nitril beim Erhitzen von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 139). — Homocuminsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 52°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz bildet in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Cuminamidoessigsäure $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung*. Durch Behandeln von Cuminhydramid mit Blausäure und Salzsäure (PLÖSCHL, *B.* 14, 1316). — Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure; liefert ein krystallisirtes Kupfersalz.

3. **Phenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Phenylvaleriansäurebenzylester** $C_7H_7.C_{11}H_{13}O_2$ entsteht beim Erwärmen von Benzylbutyrat mit Natrium auf 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 318). — Flüssig. Siedep.: 330—340°; spec. Gew. = 1,027 bei 17,5°.

Normale Phenylvaleriansäure erhielten BAEYER, JACKSON, (*B.* 13, 122) durch Erhitzen von Hydrocinnamenylakrylsäure mit 15 Thln. Eisessig-Jodwasserstoff auf 160°. — Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Blättchen. Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — Das Baryumsalz ist schwer löslich. — Rauchende Salpetersäure liefert ein schwer erstarrendes Nitroprodukt.

Dibromphenylvaleriansäure $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Aus Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$, gelöst in CS_2, und Brom (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 122). — Prismen (aus einem Gemenge von Ligroïn und wenig Chloroform). Schmelzp.: 108—109°.

4. **Aethylphenylpropionsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung*. Beim Behandeln von Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 118). — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 272°. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser leicht löslicher Firniss. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Beim Nitriren von Aethylphenylpropionsäure entsteht eine p- und eine o-Nitrosäure. Letztere geht beim Behandeln mit Sn und HCl in Aethylhydrocarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_4H_8\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$ über (s. Aethylchinolin).

5. **Dimethylbenzylessigsäure** $(CH_3)_2.C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung*. Der Benzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$ entsteht beim Erwärmen von Isobuttersäurebenzylester mit Natrium. $2CH(CH_3)_2.CO_2.C_7H_7 + Na = H + (CH_3)_2.C(C_7H_7).CO_2.C_7H_7 + CH(CH_3)_2.CO_2Na$ (HODGKINSON, *A.* 201, 169). — Der Benzylester bildet eine starke lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 280—285°; 200—210° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Wird von Alkalien äufserst schwer angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure, Isobuttersäure und Toluol. Mit Natrium entstehen Isobuttersäure, Benzoësäure und ein Oel $C_{14}H_{18}O$, das bei 350—355° (280° bei 40 mm) siedet.

6. **Diäthylbenzoësäure.** *Bildung*. Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von 2 Thln. Diäthylcarbobenzoësäure mit 1 Thl. Kali zuletzt bis auf 210°. $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$ (ZAGUMENNY, *A.* 184, 171). Man fällt die Schmelze mit Essigsäure, löst den Niederschlag in NH_3 und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich nur Diäthylbenzoësäure ab. — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen.

6. Säure $C_{12}H_{16}O_2$.

Cumenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung*. Aus Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Schuppen. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Ligroïn. — Das Calcium- und Baryumsalz sind weifse Niederschläge, die beim Reiben klebrig werden. — Ag.Ā.

Bromcumenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_3Br.CO_2H$. *Bildung*. Bei mehrtägigem Stehen von Cumenylakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 379). — Krystalle. Schmelzp.: 85—87°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser gröfstentheils in HBr und Cumenylakrylsäure. Wird von Soda in CO_2, HBr und Isopropylvinylbenzol $C_{11}H_{14}$ gespalten.

7. Säure $C_{13}H_{18}O_2$.

Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CHBr.CO_2H$. *Bildung*. Aus Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Flache, schiefe Prismen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung

bei 148—150°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aether, schwer in Ligroïn. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylallylbenzol $C_{12}H_{16}$.

8. Säure $C_{14}H_{20}O_2$.

Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_6.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylangelikasäure $C_{14}H_{18}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74), in der Kälte (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flache Prismen. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylbutenylbenzol $C_{13}H_{18}$.

9. Säure $C_{18}H_{28}O_2$ (?).

Axinsäure. *Vorkommen.* Als Glycerid, neben Laurin, im Fett einer mexikanischen Coccusart (Coccus axin) (HOPPE, *J.* 1860, 324). — Braun, ölartig. Erstarrt etwas über 0°. Trocknet leicht ein. Verwandelt sich durch Sauerstoffabsorption in Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ (?) und das indifferente Aginin. Letzteres ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich bei 80°.

XXVIII. Anhydrobasen $R\langle{}^{N}_{O}\rangle C.R_1$.

Die Anhydrobasen sind Condensationsprodukte derjenigen Säurederivate von o-Amidophenolen, welche ein einbasisches Säureradikal in der Amidogruppe enthalten. Weil in diesen Körpern das Hydroxyl des Phenols neben der Amidogruppe gelagert ist, verlieren dieselben leicht 1 Mol. H_2O, indem der Sauerstoff des Säureradikals mit dem Wasserstoff des Hydroxyls und jenem der Amidogruppe sich verbindet. $C_6H_4\langle{}^{NH.CO.CH_3}_{OH} - H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.CH_3 + H_2O$.

Dieser Wasseraustritt erfolgt sehr leicht schon beim bloßen Kochen der Säurederivate der Phenole. Die Anhydrobasen sind fest und verhalten sich wie schwache Basen. Beim Erhitzen mit starken Säuren nehmen sie Wasser auf und gehen wieder in die Säurederivate der o-Amidophenole über.

Methenylamido-o-Kresol $C_8H_7NO = CH\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3.CH_3(CH_3:O:N: = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Moleküle von salzsaurem (v-)o-Amido-o-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MÜLLER, *B.* 14, 570). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 200°.

Methenylamido-p-Kresol $C_8H_7NO(CH_3:O:N = 1:4:3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem m-Amido-p-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MÜLLER). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°.

Aethenylamidophenol $CH_3.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_4$ s. S. 1028.

Benzenylamidophenol $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_4$ s. S. 1098.

XXIX. Thioanhydrobasen $R\langle{}^{N}_{S}\rangle C.R_1$.

Dieselben leiten sich von den o-Amidothiophenolen in derselben Weise ab, wie die Anhydrobasen von den o-Amidophenolen. Man erhält die Thioanhydrobasen durch einfaches Kochen der o-Amidothiophenole mit Säuren; sie bilden sich auch beim Erhitzen der Amidothiophenole mit Aldehyden und Nitrilen und entstehen in kleiner Menge beim Kochen der Säureanilide mit Schwefel. $CHO.NH(C_6H_5) + S = H_2O + C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$ (HOFMANN, *B.* 13, 1223). — Es sind aromatisch riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die sich mit Säuren verbinden, deren Salze aber schon durch Wasser zersetzt werden. Von Mineralsäuren werden sie nicht gespalten, beim Schmelzen mit Aetzkali zerfallen sie aber in Amidothiophenol und Säure (HOFMANN, *B.* 13, 8).

1. **Methenylamidothiophenol** $C_7H_5NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Kochen von

o-Amidothiophenol mit Ameisensäure, am Kühler. Beim Behandeln von salzsaurem Amidothiophenol mit $KCN.C_6H_4(NH_2).SH + HCN = C_7H_5NS + NH_3$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1224). — *Darstellung.* Man behandelt das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ (s. unten) mit Zinn und conc. Salzsäure oder besser, man erhitzt das Chlorid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einige Stunden auf 100°, im Rohr. — Flüssig. Siedep.: 230°. Schwerer als Wasser. Kaum löslich in Wasser; leicht löslich in CS_2 und Alkohol. Reagirt neutral. Wird von pulvrigem Kupfer bei 250° nicht angegriffen. Geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160° in das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ über. Verbindet sich direkt mit Brom — $(C_7H_5NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, rhombische Tafeln oder Nadeln. — $C_7H_5NS.HCl.AuCl_3$. — $C_7H_5NS.CH_3J$. *Darstellung.* Aus C_7H_5NS und CH_3J bei 100°. — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Wasser.

Chlorid $C_7H_4NSCl = C_6H_4(NS).CCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und PCl_5 auf 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1127). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei + 24° (H., *B.* 13, 9). Erstarrt, nach dem Verflüssigen, nur sehr langsam. Siedep.: 248°. Leicht löslich in Alkohol, daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in o-Amidothiophenol, CO_2 und HCl. — $C_7H_4NSCl.HCl$ Krystalle, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. Giebt an Wasser und an Alkohol Salzsäure ab. — Auch das Platindoppelsalz wird von Wasser zersetzt.

Oxyd $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ mit Alkohol (HOFMANN, *B.* 12, 1128). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in festen Alkalien und in sehr viel Ammoniak.

Aethyläther $C_9H_9NSO = C_6H_4(NS)C.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Krystalle. Schmelzp.: 25°. Riecht angenehm ätherisch. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Alkohol und das Oxyd. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_9NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Acetat $C_9H_7NSO_2 = C_6H_4(NS).C(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Durch Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Indifferent.

Amid $C_7H_6N_2S = C_6H_4(NS).C.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak bei 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1129). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (H., *B* 13, 11). Destillirt unzersetzt. Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht angegriffen. Schwache Base; löst sich nur in conc. Salzsäure. Das Platin- und Golddoppelsalz werden nicht durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4(NS).C.(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (HOFMANN, *B.* 12, 1130). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159° (H., *B.* 13, 12). Destillirt unzersetzt. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $(C_{13}H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitromethenylamidothiophenolchlorid $C_7H_3ClN_2SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).CCl$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ in conc. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 192°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Nitromethenylamidothiophenolanilid $C_{13}H_9N_3SO_2 = C_6H_3(NO_2).(NS).C(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Nitrochlorid und Anilin (HOFMANN.) → Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwache Base.

2. Aethenylamidothiophenol $C_8H_7NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Chloracetyl bei 250°. $C_6H_4(NH_2).SH + C_2H_3O.Cl = HS.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + HCl = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3 + H_2O + HCl$. (HOFMANN, *B.* 13, 21). Beim Kochen von Amidothiophenol mit Acetaldehyd oder beim Erhitzen des Amidothiophenols mit Acetonitril auf 180°. $C_6H_7NS + CH_3.CN = C_8H_7NS + NH_3$ (HOFMANN, *B.* 13, 1236). — Flüssig. Siedep. 238°. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen.

3. Propenylamidothiophenol $C_9H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Propionylchlorid bei 150° (HOFMANN, *B.* 13, 21), — Flüssig. Siedep.: 252°. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Große Prismen.

4. Pentenylamidothiophenol $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_4H_9$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Isovalerylchlorid (HOFMANN). — Flüssig. Schwer löslich in conc. Säuren. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Oxäthenylamidothiophenol $C_8H_7NSO = C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Chloressigsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1234). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in H_2O, HCl und NH_3; leicht löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar.

Oxalamidothiophenol $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.C\langle{}^N_S\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von Amidothiophenl und Oxalsäure mit etwas PCl_3; beim Erhitzen von Amidothiophenol mit Oxalester auf 250°; bei längerem Kochen von (5 Thln.) Acetanilid mit (3 Thln.) Schwefel; beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Amidothiophenol. $2C_6H_7NS + 2CN = C_{14}H_8N_2S_2 + 2NH_3$; beim Erhitzen von Methenylamidothiophenol mit Phenylchlorsenföl C_7H_4ClNS (aus Phenylsenföl und PCl_5).$C_6H_4\langle{}^N_S\rangle CH + C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.Cl = C_{14}H_8N_2S_2 + HCl$; beim Erhitzen von Methenylamidothiophenol mit Chloracetyl oder Chlorbenzoyl auf 150°; beim Erhitzen von Chlorphenylsenföl mit Zink. $2C_6H_4\langle{}^N_S\rangle CCl = C_{14}H_8N_2S_2 + Cl_2$ (HOFMANN, *B.* 13, 1226). — Glänzende Blätter. Schmilzt gegen 300° und destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Etwas löslich in siedendem Toluol und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Löslich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 200° glatt in Oxalsäure und Amidothiophenol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entstehen Anilin, H_2S und Aethenylamidothiophenol.

Tetronamidothiophenol $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.CH_2.CH_2.C\langle{}^N_S\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Succinamid; entsteht aber nicht aus Amidothiophenyl und Bernsteinsäureanhydrid oder Succinylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1231). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Liefert beim Schmelzen mit Kali Amidothiophenol. Verbindet sich mit Säuren. Wird von HJ (und Phosphor) äufserst schwer angegriffen. — Das Hydrochlorid bildet gelbe Nadeln, welche von Wasser sofort zerlegt werden. — Das Chloroplatinat krystallisirt und ist schwer löslich. — $C_{16}H_{12}N_2S_2$.HCl.$AuCl_3$. Gelbe, etwas lösliche Nadeln.

5. Benzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NS = C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Schwefel mit 3 Thln. Benzanilid. $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + S = C_6H_5(NS).C.C_6H_5 + H_2O$ (HOFMANN, *B.* 12, 2360; 13, 1223); beim Erwärmen von o-Amidothiophenol mit Chlorbenzoyl (HOFMANN); entsteht auch in kleiner Menge aus Phenylsenföl und Chlorbenzoyl bei 250—300°. $C_6H_5N.CS + C_7H_5O.Cl = C_{13}H_9NS + CO + HCl$ (HOFMANN, *B.* 13, 17). Aus o-Amidothiophenol und Bittermandelöl oder aus Amidothiophenol und Benzonitril bei 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°; destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, conc. Salzsäure. Riecht nach Theerosen und Geranien. Wird von conc. Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und o-Amidothiophenol. — $C_{13}H_9NS.HCl.AuCl_3$. Feine Nädelchen.

Nitrobenzenylamidothiophenol $C_{13}H_8(NO_2)NS$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzenylamidothiophenol mit Salpeterschwefelsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1223). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Liefert bei der Reduktion ein krystallinisches Amidoderivat.

6. Tolenylamidothiophenol $C_{14}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^N_S\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von salzsaurem Amidothiophenol mit α-Toluylsäurechlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1234). — Aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Amidothiophenol und α-Toluylsäure. — $C_{14}H_{11}NS.HCl$. Hellgelbe, feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

7. Methenylamidothiokresol $C_8H_7NS = CH_3.C_6H_4\langle{}^N_S\rangle CH$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Amido-o-Thiokresol mit Ameisensäure (HESS, *B.* 14, 492). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 15°. Siedep.: 255°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Salze, die aber beim Eindampfen zerfallen. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

8. Aethenylamidothiokresol $C_9H_9NS = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus Amido-o-Thiokresol und Essigsäureanhydrid (HESS). — Gleicht ganz der Methenylverbindung. — $(C_9H_9NS.HCl).PtCl_4$.

9. Benzenylamidothiokresol $C_{14}H_{11}NS = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Amido-o-Thiokresol und Benzoylchlorid (HESS). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 125°. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Nadeln.

Kohlenwasserstoffe.

XXX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Da in den Benzolderivaten (die Additionsprodukte ausgenommen) die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome im Benzolring stets unverändert bleiben, so können ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der aromatischen Reihe nur durch mehrfache Bindung von Kohlenstoffatomen in den Seitenketten entstehen. — Man erhält die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, wenn man in die Seitenkette der Letzteren Chlor oder Brom einführt und dann durch Alkali das Haloïd als Haloïdsäure herausnimmt.

$C_6H_5.CH_2.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.CH_2Br$	$C_6H_5.CH{:}CH_2$
Aethylbenzol	Bromäthylbenzol	Styrol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} entstehen ferner:

Durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit einem ungesättigten Jodür und Natrium:

$$C_6H_5J + C_2H_3J + 2Na = C_6H_5.C_2H_3 + 2NaJ.$$

Durch Glühen der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ mit Kalk oder Baryt:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH{:}CH_2.$$

Diejenigen Haloïdsubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche das Haloïd und das Carboxyl an einem und demselben Kohlenstoffatome enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von Alkalien (namentlich von Sodalösung) in CO_2, Haloïdsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-8} (FITTIG, *A.* 195, 170). $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2H = CO_2 + HBr + C_6H_5.CH{:}CH_2$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind flüssig, unzersetzt flüchtig und verbinden sich direkt mit Chlor und Brom u. s. w. Viele von ihnen polymerisiren sich leicht (ganz wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}), so namentlich beim Erhitzen, für sich, im Rohr auf 200°.

Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (mit Chromsäuregemisch) werden die Seitenketten (wie auch bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}) in CO_2H übergeführt. Conc. Salpetersäure wirkt nitrirend. Conc. Schwefelsäure wirkt polymerisirend; Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind bis jetzt nicht bekannt.

1. Phenylenderivate (C_6H_4). Ein Kohlenwasserstoff C_6H_4 (Phenylen) ist in der aromatischen Reihe nicht existenzfähig. Wir fassen im Folgenden eine Reihe von Körpern zusammen, in denen der Rest C_6H_4 angenommen werden kann, und welche sich einstweilen noch nicht ins System einreihen lassen.

Phenylenoxyd C_6H_4O. *Bildung.* Entsteht, neben Phenol, bei der Destillation von Salicylosalicylsäure (Salicylsäureanhydrid) (MÄRKER, *A.* 124, 249). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 125 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,801). Liefert bei längerem Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° eine Sulfonsäure.

Isophenylenoxyd — s. Benzol S. 804.

Perchlorphenylenoxyd $C_6Cl_4O = O\langle{C_6Cl_4 \atop C_6Cl_4}\rangle O$(?). *Bildung.* Beim Destilliren von Kaliumperchlorphenylat. $C_6Cl_5.OK = C_6Cl_4O + KCl$. Bei längerem Kochen von Perchlorphenol; man wäscht das Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Nitrobenzol um (MERZ, WEITH, *B.* 5, 461). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 320°. Sublimirt in langen Nadeln. Destillirt weit über 360° unzersetzt. Kaum löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, wenig in heifsem Terpentinöl, sehr leicht in kochendem Nitrobenzol. Wenig reaktions-

fähig. Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht angegriffen. PCl_5 wirkt selbst bei 240—250° nicht ein.

Bromphenylenoxyd C_6H_3BrO. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylenoxyd mit Brom auf 100° (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 195°. In heifsem Alkohol viel schwerer löslich als Phenylenoxyd.

Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Salicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 309), p- oder m-Oxybenzoësäure und auf Phenol (KÄMMERER, BENZINGER, *B.* 11, 557). Beim Kochen von Trijodphenol $C_6H_2J_3(OH)$ mit Sodalösung (LAUTEMANN). Durch Destillation von Dijoddiphensäure $C_{12}H_6J_2(CO_2H)_2$ mit Kalk, neben Diphenylenketon (SCHULTZ, *B.* 11, 217). — *Darstellung.* Man löst 10 g Phenol in einer siedenden Lösung von 300 g krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser und setzt, unter fortwährendem Kochen, 70—75 g Jod (gelöst in 45 g KJ und 600 ccm Wasser) hinzu. Das überschüssige Jod wird durch Sodalösung entfernt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus CS_2 umkrystallisirt (KÄMMERER, BENZINGER). — Rothbraun, pulvrig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Leicht löslich in CS_2 mit intensiv rother Farbe. Sehr beständig. Kochende, concentrirte Kalilauge wirkt sehr langsam ein, bei anhaltendem Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 200°. Erhitzt man Dijodphenylenoxyd mit wässriger, schwefliger Säure im Rohr auf 100°, so entstehen H_2SO_4 und ein farbloser, krystallinischer Körper $C_{12}H_6J_4O_2$. $2C_6H_2J_2O + SO_2 + 2H_2O = C_{12}H_6J_4O_2 + H_2SO_4$ (K., B.).

Nitrophenylenoxyd $C_6H_3(NO_2)O$. *Darstellung.* Durch längeres Stehenlassen von Phenylenoxyd mit höchst conc. Salpetersäure (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

Amidophenylenoxyd $C_6H_3(NH_2)O$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Erwärmen von Nitrophenylenoxyd mit alkoholischem Schwefelammonium (MÄRKER). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $(C_6H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser.

Phenylensulfid $C_6H_4.S$ — siehe Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$.

Azophenylen $C_{12}H_8N_2 = \begin{matrix} C_6H_4:N \\ C_6H_4:N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Glühen von m- oder p-azobenzoësaurem Calcium mit Kalkhydrat (CLAUS, *A.* 168, 1). Auch azobenzoësaures Kalium giebt bei der trocknen Destillation Azophenylen, während azobenzoësaures Kupfer oder Silber Azobenzol liefern (CLAUS, *B.* 10, 1303). — *Darstellung.* Man glüht azobenzoësauren Kalk mit dem halben Gewicht Kalkhydrat. Das Destillat wird in mit NH_3 gesättigtem Alkohol gelöst und H_2S eingeleitet. Es fällt Hydrazophenylen aus, das man durch Sublimation in Azophenylen überführt (CLAUS, *B.* 8, 39). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Siedet oberhalb 360°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 50 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heifsem, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbindungen. Verbindet sich mit Salzen (CLAUS, *B.* 8, 600).

Chlorid $C_{12}H_8N_2.Cl_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Azophenylen in absolutem Alkohol (CLAUS, *B.* 8, 600). — Rothe Krystalle; färbt sich an feuchter Luft schnell gelb, unter Chlorentwicklung. — $C_{12}H_8N_2.Br_2$ (CLAUS, *A.* 168, 6).

$C_{12}H_8N_2.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Azophenylen in kochender Salzsäure. — Grofse, rhombische Tafeln. Giebt an heifses Wasser Salzsäure ab. — $C_{12}H_8N_2.HCl.2HgCl_2$. — $(C_{12}H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Nädelchen. — $C_{12}H_8N_2.HCl.Au.Cl_3$. — $C_{12}H_8N_2.HBr$. — $C_{12}H_8N_2.HJ$. — $C_{12}H_8N_2.Hg(NO_3)_2$. Ziemlich beständige, rubinrothe Krystalle. — $C_{12}H_8N_2.AgNO_3$. *Bildung.* Man fällt eine Lösung von Azophenylen in verdünnter Salpetersäure mit Silberlösung. — Goldglänzende Plättchen.

Dichlorazophenylen $C_{12}H_6Cl_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azophenylen mit PCl_5 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (CLAUS, *B.* 8, 604). — Gelb. Schmelzp.: 144°.

Nitroazophenylen $C_{12}H_7(NO_2)N_2$. *Bildung.* Bei 8 stündigem Sieden von Azophenylen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (CLAUS, *B.* 8, 39). — Feine, gelbgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 209—210°. Unzersetzt sublimirbar.

Hydrazophenylen $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH \\ C_7H_4.NH \end{matrix}$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Azophenylen in 60 Thln. Alkohol und sättigt die Lösung erst mit NH_3 und dann mit H_2S (CLAUS, *A.* 168, 8). — Rhombische Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Benzol. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol, an der Luft, in Azophenylen über. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit tief grüner Färbung, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure roth wird: fügt man nun vorsichtig Wasser hinzu, so wird die Lösung wieder intensiv grün.

Base $C_{24}H_{18}N_4$. Die Grünfärbung einer Lösung von Hydrazophenylen in conc. H_2SO_4, an der Luft, beruht auf einer Oxydation, wobei zunächst eine Base $C_{24}H_{18}N_4$ entsteht. Die freie Base ist höchst unbeständig. Ihre Salze entstehen auch wenn eine Lösung von Hydrazophenylen mit Säuren versetzt wird. Beim Vermischen dieser Lösungen mit Alkalien entstehen verschieden gefärbte Niederschläge (CLAUS, *A.* 168, 10). — $C_{24}H_{18}N_4.2HCl$. — $C_{24}H_{18}N_4.2HCl.PtCl_4$. Feine grüne Nadeln. — Das schwefelsaure Salz bildet feine olivengrüne Nadeln. Es verliert Schwefelsäure beim Umkrystallisiren aus Wasser.

2. Styrol $C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$. *Vorkommen.* Im flüssigen Storax (BONASTRE; SIMON, *A.* 31, 267); im Steinkohlentheeröl (BERTHELOT, *A. Spl.* 3, 368). — *Bildung.* Bei der Destillation von Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ mit Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 96) oder mit Kalk (SIMON). Bei der Destillation von zimmtsaurem Kupfer (HEMPEL, *A.* 59. 318). Bei anhaltendem Kochen der Zimmtsäure für sich. Beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,12), Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,35) oder Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thle. H_2O) auf 150—240° entsteht Distyrol $(C_8H_8)_2$ (ERLENMEYER, *A.* 135, 122). Beim Behandeln von Styron $C_6H_5.C_2H_2.CH_2.OH$ mit Natriumamalgam (mit 15% Natrium), in Gegenwart von wenig Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). Beim Erhitzen von Phenyläthylbromid $C_6H_5.C_2H_4Br$ für sich (THORPE, *Z.* 1871, 130) oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases (BERTHELOT, *A.* 141, 181); beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein roth glühendes Rohr (BERTHELOT, *A.* 142, 257). Bei der trockenen Destillation von Drachenblut (GLÉNARD, BOUDAULT, *A.* 53, 325); bei der Destillation von Drachenblut mit Zinkstaub wird als Hauptprodukt Styrol erhalten (BÖTSCH, *M.* 1, 610). — *Darstellung.* Durch Destillation von flüssigem Storax mit Wasser wird nur wenig Styrol erhalten. Besser ist es Zimmtsäure anhaltend zu kochen (MILLER, *A.* 189, 339). — Man lässt Zimmtsäure 2—3 Tage lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen und versetzt die ausgeschiedene Bromhydrozimmtsäure mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Eine noch größere (fast theoretische) Ausbeute wird beim Kochen der analog darzustellenden Jodhydrozimmtsäure mit Sodalösung erhalten (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 137). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 144—144,5° (i. D.) (FITTIG, BINDER). Spec. Gew. = 0,925 bei 0° (KRAKAU, *B.* 11, 1260). Stark lichtbrechend (HOFMANN, BLYTH, *A.* 53, 294). Optisch inaktiv (BERTHELOT, *A.* 141, 378). Das aus Storax gewonnene Styrol ist infolge einer Beimengung (HOFF, *B.* 9, 5 u. 1339; KRAKAU) linksdrehend (BERTHELOT). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 300°, in festes Metastyrol. Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Mit Letzterem nur, wenn es in Lösung ist, freies Jod polymerisirt das Styrol. Conc. Schwefelsäure führt das Styrol sofort in Metastyrol über. Wird durch verd. Salpetersäure oder Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt (BLYTH, HOFMANN). Verhalten des Styrols: BERTHELOT, *Bl.* 6, 295.

Distyrol $(C_8H_8)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von zimmtsaurem Calcium (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 256) oder der Zimmtsäure für sich (MILLER, *A.* 189, 340). Beim Ueberleiten von Phenyldibromäthan $C_6H_5.C_2H_3Br_2$ über glühenden Kalk (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). — Tafeln. Schmelzp.: 117° (ENGLER, LEIST); 119° (RADZISZEWSKI; MILLER).

Ein flüssiges Distyrol entsteht, nach ERLENMEYER, beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Salzsäure u. s. w. auf 150—240°. Es siedet, unter theilweiser Zersetzung, etwas über 300°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_{16}H_{16}$ (KRAKAU). Schwerer als Wasser. Geht bei längerem Erhitzen auf 200° nicht in Metastyrol über. Auch in Styrol wandelt es sich nicht um. Mit Brom soll es ein krystallisirtes Produkt $C_{16}H_{16}Br_2$ liefern (ERLENMEYER), was KRAKAU nicht bestätigt fand.

Metastyrol $(C_8H_8)_x$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Styrol, namentlich in der Wärme. Die Umwandlung erfolgt sofort beim Erhitzen im Rohr auf 200° (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 311). Auch beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 100—120° geht Styrol in Metastyrol über, indem zugleich ein Salz $C_8H_9SO_3Na$ entsteht (MILLER, *A.* 189, 341). Fremde Beimengungen, namentlich Brom, Jod, Schwefel (KRAKAU), verhindern die Polymerisation des Styrols. Beim Uebergießen von Styrol mit conc. Schwefelsäure (BERTHELOT, *Bl.* 6, 296). — Durchsichtige, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Sehr wenig löslich in siedendem Aether. Geruchlos. Bricht das Licht sehr stark. Optisch-inaktiv (HOFF, *B.* 9, 1339). Spec. Gew. = 1,054 bei 13° (SCHARLING, *A.* 97, 186). Wandelt sich bei der Destillation in Styrol um. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrometastyrol.

Verbindung $C_8H_9NaSO_3 = C_8H_8.NaHSO_3 = C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben viel Metastyrol, beim Erhitzen von Styrol mit einer Natriumdisulfitlösung auf 100—120° (MILLER, *A.* 189, 340). — Tafeln, löslich in heißem Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 306°.

Styrolchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ und **Dichlorstyrolchlorid** $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$ s. Aethylbenzol (S. 819).

a-**Chlorstyrol** $C_8H_7Cl = C_6H_5.CH:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation von Styrolchlorid für sich oder besser über Aetzkalk (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 310). Aus Acetophenonchlorid $C_6H_4.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *J.* 1868, 411; ERLENMEYER, *B.* 12, 1609). — Flüssig. Giebt mit KCN das Nitril der Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$.

β-**Chlorstyrol** $C_6H_5.CCl:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Zimmtsäure mit Chlor, in alkalischer Lösung, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat (STENHOUSE, *A.* 55, 1; 57, 79). Beim Erhitzen von Phenylchlormilchsänre $C_6H_5.C_2H_3ClO_3$ mit Wasser auf 200—220°. $C_6H_5.C_2H_4ClO_3 = CO_2 + C_8H_7Cl + H_2O$ (GLASER, *A.* 154, 166). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenylchlormilchsäure (durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 70 g Zimmtsäure in 2 Liter Wasser und 80 g krystallisirter Soda) (GLASER, *A.* 147, 80). — Flüssig, riecht nach Hyacinthen. Siedep.: 199° bei 766 mm; 112° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,112 bei 23°. Wird durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergeführt. Alkoholisches Kali scheidet bei 200—250° kein Chlorkalium ab (G., *A.* 154, 164).

Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2 = C_6H_5.CCl:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation von gechlortem Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit PCl_5 (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — Flüssig. Siedep.: 221° (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). Verbindet sich mit Chlor zu Dichlorstyrolchlorid. Mit Brom entsteht eine in Blättchen krystallisirende Verbindung. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali scheidet sich KCl aus.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ s. Aethylbenzol S. 825.

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3$ s. S. 825.

α-**Bromstyrol** $C_8H_7Br = C_6H_5.CH:CHBr$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrolbromid $C_8H_8Br_2$ mit alkoholischem Kali (GLASER, *A.* 154, 168) oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 190° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — Schweres Oel, von zu Thränen reizendem Geruche. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vacuum. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° in Acetenylbenzol C_8H_6 über. Beim Behandeln mit Kohlensäure und Natrium entsteht Zimmtsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht Methylphenylketon $C_6H_5.CO.CH_3$. Daraus würde folgen, dass aus Styrolbromid, außer dem *α*-Derivat, auch *β*-Bromstyrol entsteht (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 614).

β-**Bromstyrol** $C_8H_7Br = C_6H_5.CBr:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser; beim Eintragen von Brom in eine erwärmte, wässrige Lösung von zimmtsaurem Alkali; beim Erhitzen von Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit Wasser auf 200° (GLASER, *A.* 154, 168). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +7°. Siedep.: 219—221° (i. D.). Destillirt nicht ganz unzersetzt (FITTIG, *A.* 195, 142). Riecht nach Hyacinthen. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom.

Styroljodid $C_8H_8J_2$ — s. S. 828.

Styrolnitrit $C_8H_8.N_2O_3$. *Darstellung.* Aus Styrol und HNO_2 (TÖNNIES, *B.* 13, 1849).

Nitrostyrol $C_8H_7(NO_2) = C_6H_4(NO_2).C_2H_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrol mit Salpetersäure (SIMON, *A.* 31, 269; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 297). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—57°. Reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut Blasen. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Nitrometastyrol $[C_8H_7(NO_2)]_x$. *Bildung.* Beim Auflösen von Metastyrol in kochender, rauchender Salpetersäure (BLYTH, HOFMANN). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether.

3. Kohlenwasserstoffe C_9H_{10}

1. **Allylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Styron $C_6H_5:CH.CH.CH_2(OH)$ (RÜGHEIMER, *A.* 172, 129); beim Erhitzen von Styron mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 180—200° (TIEMANN, *B.* 11, 670). Beim Einleiten von Bromdampf in, auf 150—160° erhitztes, Normalpropylbenzol und Destillation des gebildeten Bromids $C_6H_5.C_3H_6Br$ (RADZISZEWSKI, *J.* 1874, 393). Beim Kochen der Säure $C_{10}H_{11}BrO_2$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flüssig. Siedep.: 164,5—165,5° bei 728 mm. Spec. Gew. = 0,924 bei 16° (RADZISZEWSKI). Siedep.: 174—175°; spec. Gew. = 0,918 bei 15° (PERKIN).

Bromid $C_9H_{10}Br_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem (RÜGHEIMER).

Bromallylbenzol C_9H_9Br — s. Styron.

2. **Isoallylbenzol** $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzol mit

Jodallyl und Zinkstaub auf 100° (CHOJNACKI, *J.* 1873, 359; vrgl. FITTIG, *A.* 172, 132). — Flüssig. Siedep.: 155°.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$.

1. **Phenylbutylen** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid, Jodallyl und Aether mit Natrium (ARONHEIM, *A.* 171, 225). — Flüssig. Siedep.: 176—178°. Spec. Gew. = 0,901 bei 15,5°.

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$. Schweres Oel. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromkalium aus. Wird das Bromid über glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Naphtalin $C_{10}H_8$. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure scheint Bromhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_3Br.CO_2H$ zu entstehen.

Nitrit $C_{10}H_{12}.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen einer conc. Kaliumnitritlösung in eine Eisessiglösung von Phenylbutylen (TÖNNIES, *B.* 11, 1511). — Geht bei der Reduktion in den Amidoalkohol $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$ über.

Derselbe(?) Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH:CH:CH_2.CH$ (?) (Phenylbutylen) entsteht bei der trocknen Destillation des Anhydrides $C_{12}H_{12}O_4$ der Säure $C_{12}H_{14}O_5$ (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_{12}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_{12}$. — Siedep.: 176—177°. Giebt ein flüssiges Bromid.

2. **Butenylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$. Siedep.: 186—187° (PERKIN, *J.* 1877, 382).

Bromid $C_{10}H_{12}.Br_2$. Schmelzp.: 67°. Giebt mit alkoholischem Kali ein öliges Brombutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, das sich mit Brom zum einem öligen Tribromid $C_{10}H_{11}Br_3$ verbindet (P., *Soc.* 35, 140).

Mit diesem Kohlenwasserstoff scheint das Phenylbutylen identisch zu sein, das RADZISZEWSKI (*B.* 9, 261) erhielt, als er Brom auf siedendes Normalbutylbenzol einwirken liefs und das Produkt $C_{10}H_{13}Br$ destillirte. — Siedep.: 186°; Schmelzpunkt des Bromids $C_{10}H_{12}Br_2$: 70—71°.

3. **Isobutenylbenzol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von (4 Thln.) Bittermandelöl mit (6 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (3 Thln.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 138). — Siedep.: 184—186°. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt. Verbindet sich direkt mit Brom.

Das **Bromid** $C_{10}H_{12}.Br_2$ bleibt bei — 20° flüssig; mit alkoholischem Kali liefert es öliges Bromisobutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, welches mit Brom das krystallisirte Bromid $C_{10}H_{11}Br_3$ (Schmelzp.: 63,5°) giebt. Dieses Tribromid löst sich leicht in Aether und Ligroïn, aber wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig.

4. **Naphtalintetrahydrür** — s. Naphtalin.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

1. **Tolylbutylen** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, Jodallyl und Natrium, in Gegenwart von Toluol (ARONHEIM, *B.* 9, 1790). — Flüssig. Siedep.: 195°.

Dibromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Flüssig.

2. **Vinylisopropylbenzol** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylakrylsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 379). Bei der Destillation von Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Flüssig. Siedep.: 203—204°. Spec. Gew. = 0,8902 bei 15°. Polymerisirt sich beim Siedepunkt.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Eine polymere Modifikation entsteht beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes auf 150°. Es ist eine glasartige, durchscheinende Masse, die in hoher Temperatur wieder in gewöhnliches Vinylisopropylbenzol übergeht.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

1. **Allylisopropylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Siedep.: 229—230°. Spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—200°.

Dibromid $C_{12}H_{16}Br_2$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali rasch zersetzt.

2. **Kohlenwasserstoff** $(C_6H_8)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Benzolkalium (ABELJANZ, *B.* 9, 11). — Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 222°. Riecht anisartig.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

1. **Isopropylbutenylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von

Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_3$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Siedep.: 242—243°. Spec. Gew. = 0,8875. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—200°.

Bromid $C_{18}H_{18}Br_2$. Tafeln. Schmelzp.: 77°.

2. **β-Isopropylbutenylbenzol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Cuminaldehyd mit (3 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (1 Thl.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 234—235°. Spec. Gew. = 0,889 bei 15°. Giebt ein flüssiges Dibromid.

8. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

Bildung. Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ (aus Nelkenöl) mit Brom (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* [2] 14, 1). — Siedep.: 250—260°.

9. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{44}$.

Hydrocholesterilen. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorcholesteryl $C_{26}H_{43}Cl$ mit Natriumamalgam. in kochender, alkoholischer Lösung (WALITZKY, *Ж.* 8. 237). — Federbartartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

XXXI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} können aus den Carbüren C_nH_{2n-8} dargestellt werden, wenn man 2 At. Haloïd (Brom) in die Seitenkette einführt und sodann alles Haloïd durch alkoholische Kalilauge herausnimmt. $C_6H_5.CHBr.CHBr - 2HBr = C_6H_5.C : CH$. Im Phenylacetylen $C_6H_5.C : CH$ befindet sich — ganz wie im Acetylen — ein mit dreifach gebundenem Kohlenstoff verknüpftes Wasserstoffatom und ist daher das Phenylacetylen dem Acetylen, in seinen Eigenschaften, sehr ähnlich. Wie dieses fällt es ammoniakalische Silber- und Kupferoxydullösungen. Wird das Wasserstoffatom in der Seitenkette des Phenylacetylens durch Alkyle vertreten, wie in $C_6H_5.C : C.C_2H_5$, so entstehen homologe Carbüre C_nH_{2n-10}, denen natürlich die Fähigkeit abgeht, in Kupferoxydul- und Silberlösungen Fällungen hervorzurufen. — Die Carbüre C_nH_{2n-10} nehmen direkt Haloïde und Haloïdsäuren auf.

1. Phenylacetylen (Acetenylbenzol) $C_8H_6 = C_6H_5.C : CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styrolbromid $C_8H_8.Br_2$ mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° (GLASER, *A.* 154, 155); ebenso aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5) (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C : C.CO_2H$ mit Wasser auf 120° oder beim Glühen von phenylpropiolsaurem Baryum (GLASER). — *Darstellung.* Man destillirt das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ über schwach rothglühenden Natronkalk, unter vermindertem Druck (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 139—140°. Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom. Wird von Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure verharzt; mit wasserhaltiger Schwefelsäure entsteht Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Liefert, wie Acetylen, Metallderivate (GLASER). — Oxydation des Phenylacetylens an der Luft: siehe die Kupferverbindung.

C_8H_5Na. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 1 Vol. Phenylacetylen in 10 Vol. Aether. — Weißes Pulver. Entzündet sich an der Luft. Zerfällt mit Wasser in Natron und Phenylacetylen. Verbindet sich direkt mit CO_2 zu Phenylpropiolsäure.

$Cu_2(C_8H_5)_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetylen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. — Hellgelber, flockiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Oxydirt sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak zu Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$. — $2C_8H_5.Ag + Ag_2O$. Dicker, gallertartiger, weißer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft oberhalb 100°.

o-Nitrophenylacetylen $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C : CH$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C : C.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82° Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend. Reichlich löslich in heißem Wasser, Alkohol u. s. w. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweißen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft. Beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3 entsteht eine flüchtige, ölige Base (Amidophenylacetylen), die ebenfalls Silber- und Kupferoxydullösungen fällt.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$.

1. **Aethylphenylacetylen** $C_6H_5.C : C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylacetylennatrium

C_6H_5Na und Aethyljodid bei 120—140° (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 201—203°. Spec. Gew. = 0,923 bei 21°. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° zu $C_{10}H_{11}Br$.

2. **Phenylcrotonylen** $C_6H_5.C_4H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbutylenbromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ (das Phenylbutylen aus Benzylchlorid und Jodallyl) mit alkoholischem Kali auf 175—180° (ARONHEIM, *A.* 171, 231). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Fällt nicht die Silberlösung.

3. **Naphtalindihydrür** $C_{10}H_{10}$ — s. Naphtalin.

3. **Butenylstyrol** $C_{12}H_{14} = C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (10 Thln.) Zimmtaldehyd mit (15 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (7,5 Thln.) isobuttersaurem Natrium auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 248—249°. Leichter als Wasser. Oxydirt sich rasch. Bildet mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung (?).

4. **Phenanthrenoktohydrür** $C_{14}H_{18}$ — s. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

5. **Cholesterilen** $C_{26}H_{42}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Cholesterin entsehen fünf (?) isomere Cholesterilene (ZWENGER, *A.* 66,5; 69, 347). — *Darstellung.* Man trägt in 60—70° warme Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, $^1/_2$ Vol. H_2O) Cholesterin ein und giebt dann noch Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin weich und dunkelroth geworden ist. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Dabei bleibt α-Cholesterilen ungelöst, während β- und γ-Cholesterilen in Lösung gehen. Die ätherischen Filtrate fällt man mit Alkohol, löst den Niederschlag in Aether (wobei etwas α-$C_{26}H_{42}$ ungelöst bleibt) und lässt die ätherische Lösung langsam verdunsten. Erst krystallisirt β- und dann γ-$C_{26}H_{42}$.

α-Cholesterilen. Kleine, feine Nadeln (aus Terpentinöl). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schmilzt unter Gelbfärbung bei etwa 240°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine bräunlich-rothe, harzige Verbindung, welche durch Aether oder Wasser leicht in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

β-Cholesterilen. Blättchen. Schmelzp.: 255°. Spurenweise löslich in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether. Verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse.

γ-Cholesterilen. Gelbliches Harz. Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alhohol, sehr leicht löslich in kaltem Aether.

Cholesterin und Phosphorsäure (Z., *A.* 66, 347). Man kocht 1 Thl. Cholesterin mit 6—8 Thln. conc. Phosphorsäure, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 137° gestiegen ist. Dann wäscht man mit warmem Wasser und zieht durch Kochen mit Alkohol a-Cholsterilen aus.

a-Cholesterilen. Rhombische Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 68°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Aether.

b-Cholesterilen. Sehr feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in warmem Aether, kaum löslich in Alkohol.

Cholesterilen aus Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Man kocht Cholesterylchlorid 8—10 Stunden lang mit Natriumalkoholat (WALITZKY, *Ж.* 8, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Aether, etwas löslich in Alkohol.

Cholesterilen aus Cholsterin und HJ. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Jodwasserstoffsäure auf 100—200° (WALITZKY). — Durchsichtiges Harz. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Aether und daraus durch Alkohol fällbar.

6. **Fichtelit** $C_{40}H_{70}$. *Vorkommen.* Auf fossilen Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge (BROMEIS, *A.* 37, 304). — *Darstellung.* Das Holz wird zerkleinert, mit Aether ausgekocht und der Aether abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit Alkohol, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat mit H_2S und kühlt es auf 0° ab (CLARK, *A.* 103, 237). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 46°. Destillirt unzersetzt oberhalb 320°. Leichter als Wasser. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, äufserst leicht in Aether. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme heftig ein: es bilden sich Oxalsäure und ein rothes Oel. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht keine Sulfonsäure.

Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Fichtelit entstehen ölige Substitutionsprodukte $C_{40}H_{68}Cl_2$ und $C_{40}H_{66}Cl_4$ (CLARK). — Bei gleicher Behandlung mit Brom werden die öligen, rothen Bromderivate $C_{40}H_{69}Br$ und $C_{40}H_{68}Br_2$ erhalten.

XXXII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} und C_nH_{2n-10} entstehen durch Austritt von Wasserstoff aus der Seitenkette der Homologen des Benzols C_nH_{2n-6}. Entzieht man den Carbüren C_nH_{2n-10} noch 2 Atome Wasserstoff, so entsteht nicht etwa ein 6werthiger, ungesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern die Seitenketten schliefsen sich zu einem zweiten Benzolring zusammen.

$HC{=}CH{-}C.CH{:}CH_2$
$HC{=}CH{-}C.CH{:}CH_2$ $- H_2 =$ $HC{=}CH{-}C{-}CH{=}CH$
$HC{=}CH{-}C{-}CH{=}CH$ $=$ (CH, CH, C, CH, CH, CH, CH, C, CH, CH)

Es resultirt demnach ein gesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ — das Naphtalin —, welcher seiner Constitution und Eigenschaften nach eine grosse Uebereinstimmung mit dem Benzol zeigt. Alle Benzolderivate, entstanden durch Austausch von Wasserstoff im Benzol gegen Haloïde, HO, NO_2, NH_2, Sauerstoff (Chinone), HSO_3, Alkyle, CO_2H, Hg u. s. w. finden sich, mit ganz analogen Eigenschaften, beim Naphtalin wieder. Nur in einem Punkte unterscheiden sich beide Körper sehr scharf: das Benzol ist keiner direkten Oxydation (die Chinonbildung ausgenommen) fähig, wie seine Homologen (Toluol u. s. w.), — das Naphtalin (und die Mehrzahl seiner Derivate) oxydirt sich leicht, indem durch Lostrennung zweier Kohlenstoffatome Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (resp. deren Derivate) entstehen.

Zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-12} gehören, ausser dem Naphtalin und seinen Homogen, noch einige Wasserstoffadditionsprodukte von kohlenstoffreicheren Carbüren.

1. Naphtalin $C_{10}H_8$.

Literatur: BALLO, Das Naphtalin und seine Derivate (Braunschweig, 1870). — REVERDIN und NÖLTING, Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf, 1880.

Constitution des Naphtalins. Die zuerst von ERLENMEYER (*A.* 137, 346) ausgesprochene Ansicht, dass das Naphtalin aus 2 Benzolkernen mit 2 gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sei, erklärt in befriedigender Weise alle am Naphtalin beobachteten Reaktionen. Der Beweis für diese Constitution (GRAEBE, *A.* 149, 20) wird so geführt, dass man in den Naphtalinderivaten je einen Benzolring durch Oxydation zerstört. Es bleiben dann immer 2 Kohlenstoffatome am andern Benzolring haften, und man erhält daher Phtalsäure, resp. deren Derivate, d. h. stets Derivate einer und derselben zweibasischen Säure, deren Kern einmal aus dem einen, das andere Mal aus dem anderen Benzolring herstammt.

(CNO₂, C, CH, CH, CH, CH, C, CH, CH, CH) $+ O_8 =$ (CNO₂, C.CO₂H, C.CO₂H, CH, CH, CH) $+ C_2H_2O_4$.

α-Nitrophtalin. Nitrophtalsäure.

(CNO₂, C, CH, CH, CH, CH, C, CH, CH, CH) $+ O_9 =$ (CH, CH, CH, CH, CO₂H.C, CO₂H.C) $+ 2CO_2 + HNO_2$.

α-Nitronaphtalin. Phtalsäure.

Je nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation geleitet wird, kann aus Nitronaphtalin Nitrophtalsäure oder Phtalsäure gebildet werden. Man erhält hierbei genau dieselbe Nitrophtalsäure, welche auch beim Nitriren von Phtalsäure gebildet wird. Experimentell sind noch folgende Beweise durchgeführt worden.

1. Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure und beim Behandeln mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin $C_6H_4.C_4Cl_4$, welches bei der Oxydation in Tetrachlorphtalsäure übergeht (GRAEBE, *A.* 149, 20).

2. Naphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_4Cl_4$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure (LAURENT) und bei der trocknen Destillation α- und β-Dichlornaphtalin $C_6H_4.C_4H_2Cl_2$. Letzteres liefert bei der Oxydation Dichlorphtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547).

3. Chlornaphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_3Cl_5$, gebildet durch Addition von Chlor an Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ (WIDMANN, *Bl.* 28, 505), giebt bei der Oxydation Phtalsäure (LAURENT). Dasselbe Chlornaphtalin, mit Salpetersäure oxydirt, liefert Chlornitrophtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Obiges Chlornaphtalintetrachlorid wird von alkoholischem Kali in HCl und Trichlornaphtalin $C_6H_4.C_4HCl_3$ gespalten, und dieses liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

4. α-Nitronaphtalin geht bei der Oxydation in Nitrophtalsäure über (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). Reducirt man das Nitronaphtalin zu Naphtylamin, oxydirt dieses, so wird Phtalsäure gebildet (GRAEBE; REVERDIN, NÖLTING). Dasselbe Naphtylamin wird von salpetriger Säure in Dinitronaphtol und Letzteres durch Oxydation in Phtalsäure übergeführt (MARTIUS, *Z.* 1868, 81).

Die obigen Entwickelungen stützen sich auf die KEKULÉ'sche Benzolformel. Geht man von der Prismenformel des Benzols aus, so erhält man für die graphische Darstellung des Naphtalins eine andere Formel (WEGSCHEIDER, *M.* 1, 910). Der größeren Einfachheit wegen soll aber im Folgenden die Sechseckformel beibehalten werden.

Wenn auch das Naphtalin sicher aus 2 symmetrischen Hälften zusammengesetzt ist, so sind doch alle 8 Atome Wasserstoff nicht gleichartig. Es finden sich vielmehr zweimal je 4 gleichwerthige Wasserstoffatome darin vor

Aus dem α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht nur ein Chlornitronaphtalin $C_{10}H_6Cl(NO_2)$, welches — durch Auswechselung von NO_2 gegen Cl — in ein Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ übergeführt werden kann, in welchem das zweite Chloratom eine vollkommen analoge Stellung einnimmt, wie das erste Chloratom, also ein αα-Dichlornaphtalin ist (vrgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 254). Nun entstehen aber aus demselben α-Chlornaphtalin zwei isomere Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$, die beide in dasselbe Trichlornaphtalin übergeführt werden können, in welchem alle 3 Chloratome dieselbe α-Stellung besitzen. Gäbe es bloß drei gleiche α-Stellungen, so könnte es auch nur ein Chlordinitronaphtalin geben, weil dann eben die allein vorhandenen 3 α-Stellen alle besetzt wären. Da es aber zwei Chlordinitronaphtaline giebt, so müssen offenbar vier gleichwerthige Stellen existiren (ATTERBERG, *B.* 9, 1736).

Das α-Nitronaphtalin kann direkt in α-Chlornaphtalin übergeführt werden, und dieses liefert ein Chlornitronaphtalin, aus welchem — durch Austausch von NO_2 gegen Cl — αα-Dichlornaphtalin entsteht. Das α-Nitronaphtalin giebt beim Nitriren zwei Dinitronaphtaline, die in zwei Dichlornaphtaline umgewandelt werden können, welche unter sich und vom αα-Dichlornaphtalin verschieden sind. Alle Chloratome dieser drei isomeren Dichlornaphtaline stehen in der α-Stellung. Weil die Dichlornaphtaline nun sämmtlich vom selben α-Nitronaphtalin abstammen, so enthalten sie jedenfalls ein Chloratom an einer und derselben Stelle. und es müssen für die übrigen drei Chloratome der 3 Dichlornaphtaline also noch drei gleichwerthige Stellen vorhanden sein (ATTERBERG, *B.* 9, 1736 und *B.* 10, 549).

Dass die α-Stelle sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen befindet, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 13, 37). Phtalsäure giebt beim Nitriren 2 Nitrophtalsäuren, von denen die höher schmelzende (*v*) auch bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin erhalten wird. Die niedriger schmelzende (a)-Nitrophtalsäure kann, durch Austauschen von NO_2 gegen OH, in eine Oxyphtalsäure

übergeführt werden, für welche die unsymmetrische Constitution, auf anderem Wege, nachgewiesen ist. Da nur 2 isomere Nitrophtalsäuren möglich sind:

NO_2 —CO_2H —CO_2H und NO_2 —CO_2H —CO_2H

v-Nitrophtalsäure a-Nitrophtalsäure

so bleibt für die a-Nitrophtalsäure, nur die in der Figur angedeutete Constitution übrig; d. h. die α-Stelle befindet sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen.

Weil nur je 4 Wasserstoffatome im Naphtalin gleichwerthig sind, so ist die Zahl der isomeren Derivate hier viel bedeutender als beim Benzol. Schon die Monoderivate existiren in 2 Formen (α und β); werden 2 Wasserstoffatome durch dasselbe Radikal vertreten, so sind 10 isomere Verbindungen möglich. Um diese Isomerieverhältnisse deutlich zu machen und einfach zu bezeichnen, werden die Buchstaben neben einander geschrieben, wenn sich die substituirenden Gruppen in demselben Kerne befinden und durch einen Strich getrennt, wenn die Gruppen sich in verschiedenen Kernen befinden.

α_1 α_1 β_1 β_1 β_2 β_2 α_2 α_2 1^1 1 2^1 2 3^1 3 4^1 4

Dichlornaphtaline, in welchen sich beide Chloratome in der α-Stelle befinden, sind demnach zu bezeichnen als $\alpha_1\alpha_2$; α_1—α_1; α_1—α_2. Ebenso giebt es natürlich 3 Dichlornaphtaline, in denen die Chloratome sich an β-Stellen befinden und 4 Dichlornaphtaline mit Chloratomen an der α- und β-Stelle.

Werden 3 Atome Wasserstoff im Naphtalin durch die gleichen Gruppen oder Elemente vertreten, so sind 14 isomere Verbindungen möglich, ferner 22 Tetraderivate, 14 Pentaderivate, 10 Hexaderivate, 2 Heptaderivate und 1 Oktoderivat. Die Bezeichnung der höher substituirten Derivate erfolgt wie bei den Diderivaten, z. B. für das einzig mögliche Trichlornaphtalin mit ausschliefslicher α-Stellung des Chlors: $\alpha_1\alpha_2$—α_1.

Bei der direkten Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Naphtalin entsteht ausschliefslich ein α-Derivat und nur beim Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure entstehen gleichzeitig α- und β-Naphtalinsulfonsäure.

Vorkommen. Im Erdöle von Rangoon (Warren, Storer, Z. 1868, 232). — *Bildung.* Naphtalin ist ein sehr häufiges Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen in der Hitze. Es bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen, Campher, Essigsäure u. s. w. durch glühende Röhren (Berthelot, *J.* 1851, 437, 504). Ebenso aus Aethylen, Acetylen, Toluol, einem Gemenge von Benzoldampf und Acetylen u. s. w. (Berthelot, *Bl.* 7, 218, 278 u. 306). Es findet sich daher im Theer der Gasfabriken. Es bildet sich ferner beim Durchleiten von Petroleum (Letny, *B.* 11, 1210) oder Holztheer (Atterberg, *B.* 11, 1222) durch glühende, mit Kohlenstücken gefüllte, Röhren.

Synthese des Naphtalins. Beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über glühenden Kalk. $C_6H_5.C_4H_7.Br_2 = C_6H_4.C_4H_4 + H_2 + 2HBr$ (Aronheim, *A.* 171, 233). Beim Ueberleiten von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd. $C_6H_5.C_4H_9 + O_3 = C_6H_4.C_4H_4 + 3H_2O$ (Wreden, Znatowicz, *B.* 9, 1606). Durch Erhitzen gleicher Moleküle Dimethylanilin und Brom auf 120°. $2C_6H_5N(CH_3)_2 + 4Br = C_{10}H_8 + C_6H_5.NH_2 + NH_3 + 4HBr$. Auch beim Erhitzen von Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird etwas Naphtalin gebildet (Brunner, Brandenburg, *B.* 11, 698). — *Darstellung.* Die bei 180—220° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden abgepresst, mit Natronlauge und dann mit verd. Schwefelsäure gewaschen und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. — Zur Reinigung erhitzt man das Naphtalin wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl auf 180° und destillirt jedes Mal mit Wasser (Stenhouse, Groves, *B.* 9, 683). — Hängen dem Naphtalin Spuren von Phenolen an, so röthet es sich sehr bald. Um diese Beimengungen zu entfernen

schmilzt man Naphtalin mit Schwefelsäure (von 66° B.), setzt 5% vom Gewicht des Naphtalins Braunstein hinzu und erhitzt 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser und Natron und destillirt es (LUNGE, *B.* 14, 1756).

Darstellung im Grofsen: VOHL, *J. pr.* 102, 29; vrgl. BALLO, *J.* 1871, 755.

Prüfung. Man schmilzt in einem Porzellantiegel 1,5 g $SbCl_3$ und trägt allmählich kleine Mengen Naphtalin ein. Bei unreinem Naphtalin tritt eine Rothfärbung ein, bei reinem nicht (SMITH, *B.* 12, 1420). — Trägt man in eine Chloroformlösung völlig trocknes Aluminiumchlorid ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung, im Momente der Entwicklung von HCl, intensiv grünblau (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1532).

Blättchen oder monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1870, 4). Schmelzp.: 79,2°; Siedep.: 216,6° (corr.) bei 747,6 mm (KOPP, *A.* 95, 329). Spec. Gew. = 1,145 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613); 1,1517 bei 15° (VOHL); im flüssigen Zustande = 0,9774 bei 79,2° (KOPP), = 0,9628 bei 99° (gegen Wasser von 0°) (ALLUARD, *A.* 113, 150). Riecht gewürzhaft. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle.; 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 5,29 Thle. Naphtalin (BECHI, *B.* 12, 1978). Bei Siedehitze in Toluol und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Sehr leicht löslich in Aether. — Naphtalin, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, rothglühende Röhre geleitet, liefert etwas Dinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$. Leichter entsteht dieser Kohlenwasserstoff (in 3 isomeren Formen) beim Durchleiten von Naphtalin mit Antimonchlorür oder mit Zinnchlorid durch ein glühendes Rohr. — Bei der Oxydation von Naphtalin durch $KMnO_4$, Chromsäuregemisch (LOSSEN, *A.* 144, 71) oder verdünnte Salpetersäure bei 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215) entsteht Phtalsäure. Beim Behandeln mit Braunstein und verd. Schwefelsäure entstehen Phtalsäure und Dinaphtyl (LOSSEN). Ein Gemisch von Essigsäure und CrO_3 oxydirt zu Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, während mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 Dichlornaphtochinon entsteht. ClO_2 liefert 3 isomere Dichlornaphtaline (HERMANN, *A.* 151, 79). Beim Behandeln mit NO_2 entstehen Mono- und Dinitronaphtalin; wirkt die Untersalpetersäure bei 100° auf Naphtalin ein, so werden noch 2 flüchtige Körper gebildet, von denen der eine: Tetroxynaphtalin $C_{10}H_8O_4$ bei 225° schmilzt, farnkrautähnliche Krystalle bildet und sich wenig in Benzol löst, der andere: Naphtodichinon $C_{10}H_4O_4$ bei 131° schmilzt, lange, glänzende Prismen bildet und sich leicht in Benzol löst (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 283). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erfolgt Wasserstoffaddition und Bildung der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ bis $C_{10}H_{20}$.

Absorptionsspektrum der Naphtalinlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 161.

Additionsprodukte. Naphtalinkalium $C_{10}H_8.K_2$. *Darstellung.* Man schmilzt Naphtalin mit Kalium und zieht das unverbundene Naphtalin mit Benzol aus (BERTHELOT, *Z.* 1868, 720). — Schwarzes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser in Kalihydrat und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ (?).

p-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 110—115° (HEPP, *B.* 30, 6).

Trinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen äquivalenter Mengen beider Körper in kochendem Alkohol (HEPP). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Verliert bei gewöhnlicher Temperatur und beim Umkrystallisiren aus Alkohol Naphtalin.

(a-)Chlor-m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 11, 603).

Chlortrinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2Cl(NO_2)_3$. Lange, platte, kanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Trinitroanilinnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmelzp.: 168—169° (LIEBERMANN, PALM).

m-Dinitrophenolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2O$. Gelbe Nadeln (GRUNER, *Z.* 1868, 213).

Pikrinsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln. Monokline Krystalle (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 376). Schmelzp.: 149°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt (FRITZSCHE, *J.* 1857, 456).

Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Bl.* 9, 288). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 280° (BERTHELOT). — Flüssig. Siedep.: 200—210°. Riecht unangenehm. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Brom wirkt heftig und unter Entbindung von HBr ein. Geht beim Erhitzen bis auf Rothgluth zum Theil wieder in Naphtalin über.

Tetrahydrür $C_{10}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit PH_4J auf 170—190° (BAEYER, *A.* 155, 276). — *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Naphtalin, 3 g Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 6—8 Stunden lang auf 220—250° (GRAEBE, *B.* 5, 678). — Wenig penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205° (i. D.). Spec. Gew

= 0,981 bei 12,5°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Wasserstoff und Naphtalin. Wird von saurer Chamäleonlösung oder verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Brom wirkt substituirend und liefert ein Produkt, das bei der Destillation in HBr, Naphtalin und einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ (Siedep.: 210—212°) zerfällt (G.).

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Lösen von Naphtalintetrahydrür in kaltem Vitriolöl (GRAEBE). — Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_{10}H_{11}SO_3 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Hexahydrür $C_{10}H_{14}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 55 Stunden lang auf 245° erhitzt (WREDEN, ZNATOWICZ, *Ж.* 9, 183). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 0,952 bei 0°; = 0,934 bei 23° (gegen Wasser von 0°). Absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen.

Oktohydrür $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Wie bei Tetrahydronaphtalin (WREDEN, ZNATOWICZ). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Spec. Gew. = 0,910 bei 0°, = 0,892 bei 22° (gegen Wasser von 0°). Riecht nach Terpentinöl. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft.

Dekahydrür $C_{10}H_{18}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm HJ (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 36 Stunden lang auf 260° erhitzt (WREDEN, *Ж.* 8, 149). — Flüssig. Siedep.: 173—180°. Spec. Gew. = 0,851 bei 0°, = 0,837 bei 19° (gegen Wasser von 0°). Wird von Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure), bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. In der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure heftig ein. Alkalische Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch oxydiren zu CO_2 und Essigsäure.

Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$. *Darstellung.* Je 3 g Naphtalin werden mit 45 ccm HJ (bei 0° gesättigt) 48 Stunden lang auf 280° erhitzt (WREDEN, *A.* 187, 164). — Flüssig. Siedep.: 153—158°. Spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 23° (gegen Wasser von 0°). Riecht wie die Petroleumkohlenwasserstoffe. Wird von Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, nicht angegriffen. Bei längerem Stehen mit rauchender Schwefelsäure entweicht SO_2. Brom wirkt in der Kälte nur langsam ein unter Entwicklung von HBr.

Die Haloïdadditionsprodukte des Naphtalins sind nach den Chlor-, resp. Bromsubstitutionsprodukten abgehandelt.

Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von 3 Thln. Naphtalintetrachlorid mit 100 Thln. Wasser. $C_{10}H_8.Cl_4 + 2H_2O = C_{10}H_8(HClO)_2 + 2HCl$ (GRIMAUX, *Bl.* 18, 207). — Kleine Krystalle (aus wässrigem Alkohol); undeutliche, große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 155—156° (GRIMAUX, *J.* 1872, 423). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Destilliren mit Salzsäure in Chlornaphtol und Salzsäure $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_7Cl.O + HCl + H_2O$.; dabei entstehen zunächst Krystalle von $C_{10}H_9Cl_3O$ (?). Verkohlt größtentheils bei der Destillation für sich, indem zugleich ewas Chlornaphtol entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird alles Chlor als HCl eliminirt und es entsteht Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ (?). Geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Phtalsäure über. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in α-Naphtol übergeführt (GRIMAUX, *Bl.* 19, 396).

Diacetat $C_{14}H_{14}Cl_2O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_8Cl_2$. Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Dibenzoat $C_{24}H_{18}Cl_2O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{10}H_8Cl_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 148—150°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Verbindung $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_{10}H_8(ClO)_2$. *Bildung.* Bei 48-stündigem Kochen von Naphtalintetrachlorid mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat oder mit 30 Thln. einer 2-procentigen Salpetersäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 211). — Kleine, hexagonale Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 195—196°. Fast unlöslich in Wasser.

Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtalin in überschüssige, ziemlich concentrirte Unterchlorigsäurelösung (NEUHOFF, *A.* 136, 342). Man lässt 24 Stunden lang stehen, sättigt dann die Lösung mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmilzt in niederer Temperatur. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt in HCl und Naphtenalkohol.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Naphtendichlorhydrin in wässrigem Alkohol mit (3—4 Mol.) Kali, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giebt NaCl hinzu und schüttelt mit Aether aus (NEUHOFF). $C_{10}H_8(ClHO)_2 + 2KOH = 2KCl + C_{10}H_8(OH)_4$. — Prismen. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Nicht flüchtig.

Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt. Giebt bei der Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure Naphtoxalsäure $C_{10}H_8O_6$. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Naphtalin. — $Pb_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 100°) Niederschlag; zieht an der Luft CO_2 an.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}S_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Naphtenalkohol in (4 Thln.) Vitriolöl (NEUHOFF). — Die Salze sind leicht löslich. Ihre Lösungen färben sich beim Stehen gelbroth. — $Ca.C_{10}H_{10}S_2O_{10}$. Prismen.

Chlornaphtaline $C_{10}H_7Cl$. 1. α-Monochlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8.Cl_2$ mit alkoholischem Kali (LAURENT, *A.* 8, 13; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Naphtalinsulfonsäure (CARIUS, *A.* 114, 145), α-Nitronaphtalin (de KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 11). Beim Erhitzen von mit Chlor gesättigtem α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317 u. 927). — *Darstellung.* Man leitet (1 Mol.) Chlor durch kochendes Naphtalin und fraktionnirt das Produkt (RYMARENKO, *Ж.* 8, 141). — Flüssig. Siedep.: 250—252° (F., S.); 260° (CARIUS); 263° (ATTERBERG, *Bl.* 28, 509). Spec. Gew. = 1,2028 bei 6,4° (CARIUS); 1,2025 bei 15° (de K., M.); 1,1881 bei 16° (RYMARENKO).

2. β-Chlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtol (CLÈVE, JUHLIN, *Bl.* 25, 258; RYMARENKO, *B.* 9, 663). Beim Erhitzen von Sulfonaphtalid $(C_{10}H_7)_2SO_2$ mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 25, 256). Durch Austausch von NH_2 gegen Cl im β-Naphtylamin $C_{10}H_7(NH_2)$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 270). — *Darstellung.* Man behandelt (1 Mol.) β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit (1 Mol.) PCl_5, giebt nach beendeter Reaktion noch (1 Mol.) PCl_5 hinzu und destillirt (RYMARENKO). — Voluminöse, perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 264—266° (cor.) bei 751 mm; spec. Gew. = 1,2656 bei 16° (R.).

Dichlornaphtaline $C_{10}H_6Cl_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-(β-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen zum lebhaften Sieden von Naphtalintetrachlorid (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089; FAUST, SAAME, *A.* 160, 70). Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von α-Chlornaphtalin (WIDMANN, *Reverdin, Nölting*, p. 18); bei der Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naphtalin (HERMANN, *A.* 151, 81); bei der Einwirkung von PCl_5 auf $\alpha_1\alpha_2$-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), α-Nitro-α-Naphtol (ATTERBERG, *B.* 9, 1189). Aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$: durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfosäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 242) oder Bromnaphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 516) und Behandeln dieser Säure mit PCl_5. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 286—287° bei 740 mm (K., B.). Geht beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Dichlorphtalsäure über (ATTERBERG, *Bl.* 27, 409).

2. α_1-α_4-(γ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes α-Nitronaphtalin und Destilliren des Produktes (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1188). Aus Nitronaphtalinsulfonsäure (gebildet durch Addition von SO_3 an α-Nitronaphtalin oder durch Behandeln von α-Naphtalinsulfonsäure mit Salpetersäure) durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfonsäure und Zerlegen dieser Säure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 450). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Giebt beim Nitriren ein bei 142° schmelzendes Mono- und ein bei 246° schmelzendes Dinitroderivat.

3. α_1-α_1-(ζ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1732). Aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin (erhalten durch Nitriren von γ-Dichlornaphtalin) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ATTERBERG, *B.* 9, 1730; 10, 548). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 83°.

4. β-?-(α-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 69; KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). — Krystallinisch. Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 280—282°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Trinitroderivat.

5. (δ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtalindisulfonsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 244). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

6. β-?-(ε-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtalindisulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 26, 245). Aus β-naphtolsulfonsaurem Kalium und (3 Mol.) PCl_5 bei 165° (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). — Grofse, monokline Tafeln (aus Aether und Benzol). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6.

7. β-?-(η-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (erhalten durch Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure) mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.*

26, 448). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Giebt bei der Oxydation mit HNO_3 ein Gemenge von Chlorphtalsäure und Nitrophtalsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499).

8. β-?-(Θ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus δ-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 61,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

9. Dichlornaphtalin. Schmelzp.: 120°. *Bildung.* Beim Erhitzen von 4 Thln. $C_{10}H_8.Cl_4$ mit 3 Thln. Ag_2O auf 200° (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 211). — Sehr dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether.

Trichlornaphtaline $C_{10}H_5Cl_3$. 1. $\alpha_1\beta_1\beta_2$-(α-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 71). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 81°. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 200° Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

2. α-?-?-(β-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 926). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. α-?-?-(γ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Aus Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure und PCl_5 (WIDMANN, *B.* 12, 2230). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 175° Dichlordinitrophtalsäure (?).

4. $\alpha_1\alpha_2$-α_1-(δ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Dinitronaphtalin, Nitro-γ-Dichlornaphtalin, α-Dinitrochlornaphtalin (Schmelzp.: 106°) (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), β-Dinitrochlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1733), Nitro-β-Dichlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (A., *B.* 9, 1733). Leicht löslich in warmem Alkohol oder Eisessig. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

5. β-?-?-(ε-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Nitro-η-Dichlornaphtalin und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 65°.

6. β-?-β-(ζ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dichlornaphtalinsulfonsäurechlorid (erhalten durch Chloriren von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid) und PCl_5 (WIDMANN, *B.* 12, 962). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 56°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 150° Dichlornitrophtalsäure.

Tetrachlornaphtaline $C_{10}H_4Cl_4$. 1. α-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Kochen von α-Dichlornaphtalin-α-Tetrachlorid mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72); ebenso aus β-Dichlornaphtalintetrachlorid und aus β-Trichlornaphtalindichlorid (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

2. β-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit Chlor in der Hitze (ATTERBERG, *B.* 9, 318). — Nadeln. Schmelzp.: 194°. In Alkohol sehr schwer löslich.

3. γ-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus α-Dichlornaphtalin-b-Tetrachlorid und alkoholischem Kali (WIDMANN, *Bl.* 28, 512). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 176°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leichter in Benzol.

4. δ-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmelzp.: 85°), Trichlornaphtalindichlorid (Schmelzp.: 93°) oder des öligen Nebenproduktes bei der Darstellung von γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1842). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation Dichlornitrophtalsäure (?).

5. ε-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dinitro-γ-Dichlornaphtalin und PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

Pentachlornaphtaline $C_{10}H_3Cl_5$. 1. α-Pentachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlornaphtochinon $C_{10}H_8Cl_2O_2$ mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200° (GRAEBE, *A.* 149, 8). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168,5°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Aether. Geht beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 180—200° in Tetrachlorphtalsäure über.

2. β-Pentachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-δ-Tetrachlornaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Giebt bei der Oxydation Trichlorphtalsäure.

Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlornaphtalin mit Chlor in der Hitze (LAURENT). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 20 Thln. Aether, kaum löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$.

Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von Naphtalin mit Chlor, zuletzt in Gegenwart von $SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *Bl.* 9, 446). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 203° (RUOFF, *B.* 9, 1487); Siedep.: 403° (Luftthermometer) (BERTHELOT, JUNGFLEISCH). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, schwieriger in Alkohol und Eisessig. 20 ccm einer bei 14° gesättigten Lösung in CS_2 halten 5,162 g $C_{10}Cl_8$ (B., J.). Wird Perchlornaphtalin mit Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entsteht wieder Naphtalin, neben anderen Körpern. — Beim Erhitzen mit Chlorjod, oder besser mit $SbCl_5$, auf 280—300° entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (R.).

Nach FAUST und SAAME (*A.* 160, 73) ist das Endprodukt der Einwirkung von freiem Chlor auf erhitzte Chlornaphtaline das **Enneachlordinaphtalin** $C_{20}H_7Cl_9$ (?). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. (Ist vielleicht nur unreines Pentachlornaphtalin).

Chloradditionsprodukte. *Darstellung.* Man reibt Naphtalin mit der theoretischen Menge Kaliumchlorat zusammen und formt aus dem angefeuchteten Gemenge Kugeln, die man in conc. Salzsäure einträgt. Es werden so Naphtalindichlorid und Tetrachlorid gebildet. Ersteres ist flüssig und kann durch Abpressen gewonnen werden. Um das in ihm gelöste Tetrachlorid zu entfernen, vermischt man es mit dem doppelten Volumen Aether, giebt Alkohol hinzu und versetzt mit kleinen Mengen Wasser. Dadurch wird zunächst Tetrachlorid gefällt. Man krystallisirt dieses aus Alkohol um, in der Mutterlauge bleiben Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid (E. FISCHER, *B.* 11, 735, 1411).

Durch alkoholisches Kali werden die Additionsprodukte derart zerlegt, dass die Hälfte des angelagerten Haloïds als Haloïdwasserstoff austritt, die andere Hälfte aber in das Molekül des Naphtalins eingeht. $C_{10}H_8Cl_2 = C_{10}H_7Cl + HCl$. — $C_{10}H_8Cl_4 = C_{10}H_6Cl_2 + 2HCl$. — $C_{10}H_6Br_2.Cl_4 = C_{10}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$.

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8.Cl_2$. Flüssig. Zersetzt sich schon bei 40—50°, rasch beim Kochen oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlornaphtalin (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 350). Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Eisessig (FISCHER), in allen Verhältnissen in Aether.

Tetrachlorid $C_{10}H_8.Cl_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ (SCHWARZER, *B.* 10, 379). — *Darstellung.* Man leitet trocknes Chlorgas in eine Glocke, in der sich Schalen mit Naphtalin übereinander geschichtet befinden, entzieht dem öligen Produkte durch Auskochen mit Ligroïn $C_{10}H_8.Cl_2$ und etwas $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ und dann durch kochenden Alkohol etwas $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 208). — Grofse Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 66). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Aether (LAURENT). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 21, 506). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Salzsäure und α-Dichlornaphtalin. Wird es in kleinen Mengen rasch zum lebhaften Sieden erhitzt, so zerfällt es wesentlich in HCl und β-Dichlornaphtalin. Bei mäfsigem Sieden gröfserer Mengen spaltet es sich in α- und kleinere Mengen von β-Dichlornaphtalin (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). Liefert beim Kochen mit viel Wasser Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und beim Kochen mit Silberlösung $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und daneben noch einen Körper $C_{10}H_8(ClO)_2$. Beim Erhitzen mit $^3/_4$ Thln. Silberoxyd auf 200° entstehen ein krystallisirtes Chlornaphtol $C_{10}H_7ClO$ (?) und Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 120°) (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 210).

Chlornaphtalintetrachloride $C_{10}H_7Cl.Cl_4$. 1. α-Chlornaphtalintetrachlorid. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphtalin (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131,5° (W.). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in HCl und α-Trichlornaphtalin. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure (W.).

2. β-Chlornaphtalintetrachlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Gelbe, zähe Flüssigkeit. Riecht nach Terpentin. Leicht löslich in Ligroïn, schwer in Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali ein Trichlornaphtalin.

Dichlornaphtalintetrachloride $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$. 1. α-Dichlornaphtalin-a-Chlorid. *Bildung.* Entsteht, neben dem b-Chlorid, beim Behandel von α-Dichlornaphtalin mit Chlor (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). Durch Waschen mit Ligroïn wird das leichter lösliche b-Chlorid entfernt. — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation Dichlorphtalsäure und beim Behandeln mit alkoholischem Kali α-Tetrachlornaphtalin.

2. b-Chlorid. *Bildung.* Siehe a-Chlorid. — Schweres Oel. Giebt mit alkoholischem Kali γ-Tetrachlornaphtalin (W.).

3. β-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von β-Dichlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Ist dem Schmelzpunkte, der Krystallform und dem Verhalten gegen KOH nach identisch mit α-Dichlornaphtalin α-Tetrachlorid.

4. γ-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine Auflösung von γ-$C_{10}H_6Cl_2$ in Chloroform, unter Abkühlung, entfernt das freie Chlor durch Potaschelösung und destillirt dann das Chloroform ab. Wenn man die Chloroformlösung vor dem Behandeln mit K_2CO_3 destillirt, so erhält man hauptsächlich α-Trichlornaphtalindichlorid (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1841). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

Trichlornaphtalindichloride $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$. 1. α-Trichlornaphtalindichlorid. *Bildung.* Siehe γ-Dichlornaphtalintetrachlorid. — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

2. β-Trichlornaphtalindichlorid. Entsteht, neben einem Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2$, Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-Chlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 507). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2 = C_{10}H_6Cl_2(C_2H_3O_2).Cl_3$. Schiefe Prismen. Schmelzp.: 195°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Toluol. Verliert beim Behandeln mit alkoholischem Kali 3 Atome Chlor, aus der Lösung wird aber durch Wasser nichts gefällt.

Bromnaphtaline $C_{10}H_7Br$. 1. α-Bromnaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Naphtalin (LAURENT; WAHLFORSS, *Z.* 1865, 3). Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl (OTTO, *A.* 147, 175). Aus gebromtem Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (ROTHER, *B.* 4, 851). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Bromcyan auf 250° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). — *Darstellung.* Man löst Naphtalin in CS_2 und setzt allmählich (2 At.) Brom hinzu (GLASER, *A.* 135, 41). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 277° (W.). Spec. Gew. = 1,503 bei 12° (W.), = 1,555 (bei ?) (G.). In jedem Verhältniss mischbar mit absol. Alkohol, Aether, Benzol. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam in Naphtalin zurückgeführt. Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung. Bei der Oxydation durch CrO_3 und Essigsäure entsteht Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 216).

2. β-Bromnaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (LIEBERMANN, *A.* 183, 268). — Blättchen. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromnaphtaline $C_{10}H_6Br_2$. 1. α-($\alpha_1\beta_2$)Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben β-Dibromnaphtalin, durch Bromiren von Naphtalin (JOLIN, *Bl.* 28, 508; GLASER, *A.* 135, 43). Aus zweifach-gebromtem Naphtylamin und Salpetrigäther (MELDOLA, *B.* 12, 1963). — Nadeln. Schmelzp.: 60,5—61° (J.), 64° (M.); 71° (GUARESCHI, *B.* 10, 294).

2. β-($\alpha_1\alpha_4$)Dibromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin (GLASER). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *B.* 10, 294). Aus Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 85°) und PBr_5, aus α-Bromnaphtalinsulfonsäure und PBr_5, aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ durch Austausch von NH_2 gegen Br und Behandeln der gebildeten Bromosulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 81°. Giebt ein bei 116,5° schmelzendes Nitroderivat.

3. γ-(α_1-α_2-)Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben η-$C_{10}H_6Br_2$, bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Aus α-Dinitronaphtalin oder Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 126—127° (D., W.); 129° (J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. δ-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus α-Naphtalindisulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 140,5°.

5. ε-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus der Sulfonsäure des α-Bromnaphtalins und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 516). — Schmelzp.: 159,5°.

6. η-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben γ-Dibromnaphtalin, beim Bromiren von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 304). — Nadeln. Schmelzp.: 76—77°. Siedet unzersetzt.

Tribromnaphtaline $C_{10}H_5Br_3$. 1. α-Tribromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin; aus Dibromnaphtalindibromid und alkoholischem Kali (LAURENT; GLASER, *A.* 135, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)**Tribromnaphtalin.** Aus α-Dibromnitronaphtalin (Schmelzp.: 116,5°) und PBr_5. (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. γ-**Tribromnaphtalin.** *Bildung.* Beim Behandeln der zweifach-gebromten β-Naphtalinsulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 86,5°.

Tetrabromnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dibromnaphtalin mit Brom auf 60—70° (GLASER, *A.* 135, 44). Durch Destillation von Dibromnaphtalintetrabromid (LAURENT). — Nadeln, die radial von einem Punkte ausgehen (aus Benzol). Schwer löslich in Aether, kaum löslich in Alkohol, leicht in kochendem Benzol. Destillirt unzersetzt.

Pentabromnaphtalin $C_{10}H_3Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetrabromnaphtalin mit Brom im Rohr auf 150° (GLASER). — Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, löslich in heißem Benzol. Unzersetzt flüchtig.

Hexabromnaphtalin $C_{10}H_2Br_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentabromnaphtalin mit Brom und etwas Jod auf 350° (GESSNER, *B.* 9, 1510). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245—246°. Unzersetzt flüchtig. Mäßig löslich in heißem Benzol, Toluol, $CHCl_3$ und Anilin, unlöslich in Alkohol und Aether.

Additionsprodukte. **Dibromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6Br_6$. *Bildung.* Entsteht immer wenn Naphtalin mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt (GLASER, *A.* 135, 48). — Rhombische Säulen (aus CS_2). Zerfällt bei der Destillation, und leichter beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in HBr und Tetrabromnaphtalin. Giebt bei der Oxydation Dibromphtalsäure.

Von LAURENT (*Gm.* 7, 34) sind folgende Verbindungen dargestellt. $C_{10}H_5Br_5$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{10}H_5Br_7$. *Bildung.* Entsteht beim anhaltenden Behandeln von Naphtalin mit überschüssigem Brom in der Wärme und zuletzt an der Sonne. — Trikline Säulen. Sehr wenig löslich in Aether.

α_1-α_2-**Chlorbromnaphtalin** $C_{10}H_6ClBr$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid der Bromnaphtalinsulfonsäure (erhalten aus α_1-α_2-Nitronaphtalinsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br) (CLÈVE, *Bl.* 26, 540). — Nadeln. Schmelzp.: 115°.

FAUST und SAAME (*A.* 160, 69) versetzten α- resp. β-Dichlornaphtalin mit 4 At. Brom, ließen 24 Stunden stehen und erhitzten dann das Produkt mit alkoholischem Kali. Es resultiren 2 isomere

Tetrachlortribromdinaphtaline $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. 1. α-$C_{20}H_9Cl_4Br_3$. *Darstellung.* Aus α-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 74—76°.

2. β-$C_{20}H_9Cl_4Br_3$. *Darstellung.* Aus β-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Aehnelt ganz der α-Verbindung. Schmelzp.: 71—73°.

LAURENT hat folgende Chlorbromderivate dargestellt:

Dichlorbromnaphtalin $C_{10}H_5Cl_2Br$. *Darstellung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Feine Nadeln. Schmelzp.: gegen 80°. Unzersetzt destillirbar. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dichlordibromnaphtaline $C_{10}H_4Cl_2Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Kleine trikline Säulen. Unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Alkohol und Aether.

2. β-Modifikation. *Bildung.* Durch Chloriren von $C_{10}H_6Br_2$. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Kaum löslich in Aether und siedendem Alkohol.

Trichlorbromnaphtaline $C_{10}H_4Cl_3Br$. 1. α-Modifikation. *Darstellung.* Durch Aussetzen eines Gemisches von Trichlornaphtalin und Brom an die Sonne. — Sechsseitige Säulen.

2. β-Modifikation. *Darstellung.* Man leitet über Dibromnaphtalin Chlorgas und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

3. γ-Modifikation. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_5Cl_3$, bei der Destillation von $C_{10}H_6Br_2Cl_4$. — Schiefe Säulen. Sehr wenig löslich in Weingeist und in siedendem Aether.

Trichlordibromnaphtaline $C_{10}H_3Cl_3Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{10}H_5Br_2Cl_5$ mit alkoholischem Kali. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Unzersetzt flüchtig.

2. β-Modifikation. *Bildung.* Beim Aussetzen eines Gemenges von Naphtalin-Tetrachlorid und Brom an die Sonne. — Pulver, fast unlöslich in Aether.

Additionsprodukte (LAURENT). **Chlorbromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6ClBr_5$ = $C_{10}H_6ClBr.Br_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chlornaphtalin mit Brom. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 110°.

Bromnaphtalindichlorid $C_{10}H_7Br.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Bromnaphtalin. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 165°.

Dichlornaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Cl_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtalin und Brom. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether.

Naphtalintrichlorbromid $C_{10}H_8.Cl_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit Brom. — Schiefe rhombische Prismen (L., *J.* 1850, 498).

Dibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$. *Bildung.* Aus Dibromnaphtalin und Chlor. — Lange monokline Säulen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 155°.

Chlordibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_5ClBr_2.Cl_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$ mit Chlor. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 150°. Sehr wenig löslich in Aether.

Jodnaphtaline $C_{10}H_7J$. 1. α-Jodnaphtalin. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 At.) Jod in eine Lösung von Quecksilbernaphtyl in $CS_2.Hg(C_{10}H_7)_2 + J_4 = 2C_{10}H_7J + HgJ_2$ (OTTO, *A.* 147, 173). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet unzersetzt über 300°. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entsteht etwas Naphtalin.

2. β-Jodnaphtalin *Darstellung.* Aus β-Naphtylamin mit HNO_2 u. s. w. (JACOBSON, *B.* 14, 804). — Blättchen. Schmelzp.: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Zinkäthyl bei 100° nicht angegriffen. Mit Aethyljodid und Natrium entstehen bei 110° Naphtalin und Aethylnaphtalin (?).

Nitrosonaphtalin $C_{10}H_7.NO$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von NOBr in CS_2 in Quecksilbernaphtyl, das in viel CS_2 gelöst ist. $Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = Hg.C_{10}H_7Br + C_{10}H_7(NO)$ (BAEYER, *B.* 7, 1639). — Gelbe, körnige Krystalle. Schmelzp.: 89° (BAEYER, 8, 615). Zersetzt sich bei 134° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Verbindet sich mit Anilin.

α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7.NO_2$. *Bildung.* Ist das einzige Mononitroprodukt, das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 83). Aus α-Dinitronaphtalin durch Austausch von einer Nitrogruppe gegen Wasserstoff (B., K.). Aus nitrirtem Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 235). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehen (PIRIA, 78, 32). Dann filtrirt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das rohe Nitronaphtalin wird mit wenig kaltem Alkohol angerieben und dann in kaltem Schwefelkohlenstoff gelöst. Die filtrirte Lösung destillirt man ab, löst den Rückstand (wenn sich nämlich dadurch noch Dinitronaphtalin abscheiden lässt) noch einmal in möglichst wenig CS_2, destillirt die Lösung ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (B., K.). — Lange, gelbe, glänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 58,5° (B., K.); 61° (AGUIAR, *B.* 5, 370). Siedep.: 304° (de KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 12). Spec. Gew. = 1,331 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — 100 Thle. Alkohol (von 87,5%) lösen bei 15° 2,81 Thle. (B., K.). Wird von einer eisessigsauren Lösung von CrO_3 zu υ-Nitrophtalsäure und deren Aldehyd (?) oxydirt. Geht beim Erhitzen mit PCl_5 in α-Chlornaphtalin über. Chlor, in geschmolzenes Naphtalin geleitet, erzeugt α-$C_{10}H_7Cl$, γ-$C_{10}H_6Cl_2$, β-$C_{10}H_5Cl_3$, γ-$C_{10}H_5Cl_3$, β-$C_{10}H_4Cl_4$ (ATTERBERG, *B.* 9, 316, 926). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 195° werden Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, NO und Brom gebildet. $C_{10}H_7NO_2 + 2HBr = C_{10}H_7Br + Br + H_2O + NO$ (BAUMHAUER, *B.* 4, 926).

Dinitronaphtaline $C_{10}H_6(NO_2)_2$. 1. α-(α_1-α_2)-Dinitronaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, beim Nitriren von Naphtalin. — *Darstellung.* Man übergiesst 100 g Naphtalin mit 300 ccm roher Salpetersäure, lässt 24 Stunden kalt stehen, giebt dann 160 ccm Vitriolöl hinzu und erhitzt 1 Tag lang auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedene Masse zerreibt man, wäscht sie mit Wasser und entzieht Spuren beigemengten Mononitronaphtalins durch Auskochen mit wenig CS_2. Das Ungelöste wäscht man mit kaltem Aceton und kocht es wiederholt mit Aceton auf, bis der Schmelzpunkt auf 210—212° gestiegen ist. Dadurch wird alles β-Dinitronaphtalin entfernt. Das ungelöste α-Dinitronaphtalin krystallisirt man aus kochendem Xylol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Sechsseitige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 211° (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556; B., K.), 216° (AGUIAR, *B.* 5, 372). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; fast unlöslich in CS_2 und in kalter roher Salpetersäure. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in kochendem. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° υ-Nitrophtalsäure, (s-)m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (B., K.). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht γ-$C_{10}H_6Cl_2$.

Naphtocyaminsäure $C_{28}H_{18}N_8O_9$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen von (α?) Dinitronaphtalin mit Cyankaliumlösung ab. $2C_{10}H_6(NO_2)_2 + 12CNH + 9H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3$ (MÜHLHÄUSER, *A.* 141, 214). — *Darstellung.* Man übergiefst 3 g Dinitronaphtalin mit 38 g Weingeist, giebt die Lösung von 6 g (LIEBIG'schem) Cyankalium in 57 g Wasser hinzu und kocht, bis die Lösung blaugrün wird. Man decantirt die heifse Lösung, lässt 12 Stunden stehen und reinigt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit K_2CO_3. Es wird schliefslich mit Aether gewaschen. — Die freie Säure, durch Fällen des Kaliumsalzes mit HCl bereitet, ist eine schwarze, glänzende Masse. Sie ist unlöslich in Aether, äufserst wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und leicht in Fuselöl (mit dunkelrothbrauner Farbe). Sie wird durch die geringsten Mengen Basen grün bis blau gefärbt.

$K.C_{28}H_{17}N_8O_9 + H_2O$. Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Verpufft beim Erhitzen. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge NH_3. — $Ba(C_{28}H_{17}N_8O_9)_2$ (bei 100°). Tief dunkelblauer Niederschlag, mit kupferrothem Glanze. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{28}H_{17}N_8O_9$. Bronzeglänzende Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Dinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von Naphtalin (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). — *Darstellung.* Siehe α-Dinitronaphtalin. Zur Trennung von stets beigemengtem α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ benutzt man Chloroform (D., W.), Benzol (AGUIAR, *B.* 3, 29), Eisessig (AGUIAR, *B.* 5, 372), Aceton (BEILSTEIN, KURBATOW). In allen diesen Lösungsmitteln ist das β-Derivat leichter löslich als das α-Derivat. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 170° (AGUIAR). Es lösen bei 19° 100 Thle. Chloroform: 1,096 Thle., — 100 Thle. Alkohol (von 88%) 0,1886 Thle., — 100 Thle. Benzol (C_6H_6) 0,72 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 86). Giebt beim Behandeln mit PCl_5 wenig ζ-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1732) und hauptsächlich δ-Tetrachlornaphtalin (A., *B.* 9, 1186). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 150° Dinitrophtalsäure, (s-)m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202. 224).

3. γ-($\alpha\beta$-)Dinitronaphtalin. *Bildung.* Aus zweifach nitrirtem α-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 274). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirt leicht in kleinen Nadeln.

Trinitronaphtaline $C_{10}H_5(NO_2)_3$. 1. α-Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 372). — *Darstellung.* Man kocht 8 Stunden lang 15 g α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 200—250 g Salpetersäure (von 45° Baumé), fällt mit Wasser und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus 20 g kochendem Eisessig und dann noch aus 100—120 g Chloroform um (AGUIAR, *B.* 5, 897). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in sägeförmigen Blättern.

2. β-Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von β-Dinitronaphtalin (LAURENT, *A.* 41, 98; AGUIAR, *B.* 5, 375). Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtylamin oder Trinitro-β-Naphtylamin mit Aethylnitrit (STÄDEL, *B.* 14, 901). — *Darstellung.* Man erhält ein Gemisch von 1 Thl. β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl 5 Min. in gelindem Sieden, giefst die Lösung in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus heifser, roher Salpetersäure um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 96). AGUIAR (*B.* 5, 905) krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Monokline Krystalle (L.; A.). Schmelzp.: 213° (B., K.), 218° (A.). 100 ccm Alkohol (von 88%) lösen bei 23° 0,046 g (L., A.). Sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$.

3. γ-Trinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch kurzes Kochen von 1 Thl. α-Dinitronaphtalin mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 97). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus roher Salpetersäure um. — Glänzende, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., K.); 154° (AGUIAR, *B.* 5, 903). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 95,06 Thln. Benzol (C_6H_6); — in 156,6 Thln. $CHCl_3$; — in 260,3 Thln. Aether; — in 894,1 Thln. Alkohol (von 90%); — in 4017 Thln. CS_2; — in 20193 Thln. Ligroïn (Siedep.: 100°).

Tetranitronaphtaline $C_{10}H_4(NO_2)_4$. 1. α-Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 374). — *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang 1 Thl. α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 99). — Rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 259° (A.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Detonirt heftig beim Erhitzen.

2. β-Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (LAUTEMANN, AGUIAR, *Bl.* 3, 261). —

Sehr lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen.

$\alpha_1\alpha_2$-**Chlornitronaphtalin** $C_{10}H_6Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, 927). — Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin.

Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$. 1. α-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, 927; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 δ-Trichlornaphtalin.

2. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Blassgelbe, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Dichlornitronaphtaline $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)$. 1. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (WIDMANN, *Bl.* 28, 509). — Schmelzp.: 92°. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

2. γ-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Kurze, schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

3. η-Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von η-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Dichlordinitronaphtaline $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$. 1. β-Dichlordinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

2. γ-Dichlordinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Hellgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich, sogar in Eisessig.

α-**Dichlortrinitronaphtalin** $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 509). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

Trichlordinitrodinaphtalin (?) $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von $C_{20}H_9Cl_7$ in rauchende Salpetersäure (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72). — Gelbliche Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 104—106°.

δ-**Tetrachlornitronaphtalin** $C_{10}H_3Cl_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von δ-Tetrachlornaphtalin mit conc. Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1842). — Grofse, rhombische Tafeln (aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Giebt mit PCl_5 Pentachlortoluol.

Bromnitronaphtaline $C_{10}H_6Br(NO_2)$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Bromnitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Bromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Giebt mit PBr_5 β-$C_{10}H_6Br_2$.

2. α-Brom-β-Nitronaphtalin. *Bildung.* Aus nitrirtem Bromnaphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 262). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zwei isomere Bromnitronaphtaline (Schmelzp.: 100—122°) erhielt GUARESCHI (*B.* 10, 294) bei der Einwirkung von Brom auf Nitronaphtalin.

Bromdinitronaphtaline $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$. 1. α-Bromdinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Bromnaphtalin in kalter, rauchender Salpetersäure (LABHARDT, *B.* 12, 679). — Nadeln. Schmelzp.: 169,5°.

2. Bromdinitronaphtalin entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Dibromnaphtalin (GUARESCHI).

α-**Bromtrinitronaphtalin** $C_{10}H_4Br(NO_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Bromnaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (LABHARDT, *B.* 12, 679). — Schmelzp. 184,5°.

β-**Dibromnitronaphtalin** $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln des β-Dibromnaphtalins mit Salpetersäure (spec. Gew, = 1,4) in der Kälte (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116,5.

Amidonaphtaline $C_{10}H_9N = C_{10}H_7.NH_2$. 1. α-Naphtylamin (Naphtalidin). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin (ZININ, *A.* 44, 283). — *Darstellung.*

Die Reduktion wird am besten mit Essigsäure und Eisenfeile vorgenommen (BÉCHAMP, *A.* 92, 400) und die Base durch Destillation gereinigt (SCHIFF, *J.* 1857, 389; BALLO, *B.* 3, 674).

Feine, flache Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 300° (Z.). Riecht unangenehm. Fast unlöslich in Waser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht alkalisch. Krystallisirt sehr schön aus Anilin (BALLO, *B.* 3, 289). Die Salze des Naphtylamins krystallisiren gut. In ihrer wässrigen Lösung erzeugen Oxydationsmittel: Eisenchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid (PIRIA, *A.* 78, 64), Platinchlorid, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und CrO_3 (SCHIFF, *A.* 101, 92) einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphtamin (Naphtameïn) $C_{10}H_9NO$ (SCHIFF), der bald purpurfarbig wird. Derselbe ist amorph, leicht löslich in Essigäther, $CHCl_3$, CS_2 (SCHIFF, *A.* 129, 255), indifferent und wird durch SO_2 nicht verändert. Beim Kochen von Naphtylamin mit Chromsäuregemisch entstehen Naphtochinon, Phtalsaure und ein brauner, unlöslicher Körper (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 2306). Beim Erhitzen mit Holzgeist und $ZnCl_2$ auf 180—200° wird wesentlich Methyl-α-Naphtyläther $CH_3.OC_{10}H_7$ gebildet; Weingeist, anstatt des Holzgeistes angewendet, liefert aber nur sehr wenig Aethylnaphtyläther (HANTZSCH, *B.* 13, 1347).

Reaktion auf Naphtylamin. Die Lösung von Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol gelb. Auf Zusatz von HCl zu dieser Lösung entsteht eine rothe Färbung, die bei Gegenwart gröfserer Mengen Base intensiv violett — bis fuchsinroth ist (Unterschied von β-Naphtylamin) (LIEBERMANN, *A.* 183, 265; vrgl. SCHIFF, *A.* 129, 256).

Salze: ZININ. — $C_{10}H_9N.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $C_{10}H_9N.HBr$ (SCHIFF, *A.* 101, 91). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Schuppen. Hält $2H_2O$ (WILLM, SCHÜTZENBERGER, *J.* 1858, 357). — Neutrales Oxalat $(C_{10}H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Schmale, glänzende Blättchen. — Dioxalat $C_{10}H_9N.C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Liefert bei der trocknen Destillation Oxalnaphtalid $(C_{10}H_7NH)_2.C_2O_2$ und Formonaphtalid $C_{10}H_7.NH(CHO)$. — $(C_{10}H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Rauchgraue, glasglänzende, rhombische Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905).

2. β-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Brom-β-Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 264). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERTZ, WEITH, *B.* 13, 1300). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in stark erhitztes β-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid, CrO_3 u. s. w. keine Färbungen.

Salze: LIEBERMANN. — $C_{10}H_9N.HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (JACOBSON, *B.* 14, 803). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. In Wasser viel schwerer löslich als das Salz von α-Naphtylamin. — Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Leicht löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte der Naphtylamine. **Chlornaphtylamine** $C_{10}H_6Cl.NH_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Riecht wie α-Naphtylamin. Schmelzp.: 85—86°. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_8ClN.HCl$.

2. α_1-α_1-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Wird aus dem Salzen durch NH_3 in flockigen Massen gefällt. Schmelzp.: 93—94°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und dann Fällung. Giebt beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure ζ-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Lange Prismen. — $C_{10}H_8ClN.HCl + SnCl_2$. Grofse Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_8ClN.H_2SO_4$. Längliche Blätter.

Bei der Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben α-Naphtylamin, ein Chlornaphtylamin, das sich auch beim Stehen von α-Naphtylamin mit Zinnchlorid, an der Luft, bildet (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Geruchlos.

Dichlornaphtylamine $C_{10}H_5Cl_2.NH_2$. 1. β-Dichlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dichlornitronaphtalin (Schmelzp.: 68°) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_7Cl_2N.HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

2. η-Dichlornaphtylamin *Bildung.* Bei der Reduktion von η-Dichlornitronaphtalin (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Schmelzp.: 94 (?). Riecht unangenehm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Dünne Krystalle, sehr wenig löslich in Wasser.

Bromnaphtylamine $C_{10}H_6Br.NH_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Brom-(α-)Naphtylamin. *Bildung.*

Beim Bromiren von Acet-α-Naphtalid und Zerlegen des gebildeten Acetbromnaphtalids $C_{10}H_6Br.NH(C_2H_3O)$ durch sehr conc. Kalilauge (ROTHER, *B.* 4, 850). — Warzen von sehr widerlichem Geruch. Schmelzp.: 94°. Die Salze krystallisiren gut. Giebt mit Aethylnitrit α-Bromnaphtalin. Geht durch Bromiren in Dibromnaphtylamin über.

2. Brom-β-Naphtylamin. *Darstellung.* Durch Zerlegen von Acetbrom-β-Naphtalid mit Kali (COSINER, *B.* 14, 59). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in heißem Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich nicht mit Säuren (Unterschied von Brom-α-Naphtylamin).

Dibromnaphtylamin $C_{10}H_5Br_2(NH_2)$ (NH_2 : Br : Br = 1 : 2[1] : 4[1]). *Bildung.* Durch Erhitzen von Dibromacetnaphtalid $C_{10}H_5Br_2.NH(C_2H_3O)$ mit starker Natronlauge auf 140—150° (MELDOLA, *B.* 12, 1961). — Große Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn. In der eisessigsauren Lösung der Base entsteht, auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in Eisessig, eine bald verschwindende indigblaue Färbung. Giebt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Phtalsäure. Wird von Aethylnitrit in $\alpha_1\beta_2$-Dibromnaphtalin übergeführt.

Nitrosonaphtylamine $C_{10}H_6(NO).NH_2$. 1. Ninaphtylamin. *Bildung.* Bei mehrstündigem Durchleiten von H_2S durch eine kochende alkoholische Lösung von α-(?)Dinitronaphtalin (WOOD, *A.* 113, 98). — Dunkelcarminrothe, verfilzte kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Zersetzt sich theilweise bei 100°. Schwer löslich in siedendem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich lösilche, gelbbraune Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Schuppen.

2. Nitrosonaphtylin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit Kaliumnitrit; beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α(?)-Dinitronaphtalin mit Zink und Salzsäure (PERKIN, CHURCH, *J.* 1856, 608). — Kleine, dunkle Krystalle mit grünlichem Metallglanz (aus Alkohol). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol mit intensiv rother Farbe; wird daraus durch Wasser als scharlachrother Niederschlag erhalten. Unlöslich in verdünnten Säuren. Färbt Leinewand und Baumwolle orangefarben.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angefeuchtetes Naphtylaminnitrat und Erhitzen des Produktes zum Kochen erhielt GANAHL (*A.* 99, 240) ein braunes Pulver $C_9H_6N_2O_4$, das aus Alkohol in röthlichbraunen Nadeln krystallisirte. Der Körper war löslich in Aether, verpuffte nicht beim Erhitzen und verhielt sich wie eine Säure. Färbte Haut und Gewebe gelb. — $Ag.C_9H_5N_2O_4$.

Nitronaphtylamine $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).NH_2$. 1. α-($\alpha_1\alpha_2$)-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thln. α-Nitroacetnaphtalid mit 1—1¼ Thl. Kali und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 232). — Dünne, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich beim Erwärmen in Säuren etwas leichter als in Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert aus. Giebt mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und α-Nitronaphtol.

2. β-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Beim Kochen von β-Nitroacetnaphtalid mit alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN). — Gleicht dem α-Nitronaphtylamin und ist nur in Alkohol leichter löslich. Schmelzp.: 158°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und β-Nitronaphtol.

3. α_1-α_2-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion von α-Dinitronaphtalin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 87). — *Darstellung.* Man übergießt α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit Alkohol und etwas Ammoniak und leitet so lange H_2S ein, bis 3 Mol. Schwefelwasserstoff aufgenommen sind. Dann fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit verd. Salzsäure aus, fällt die Lösung mit NH_3 und bindet die freie Base an Schwefelsäure.

Kleine, rothe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Giebt mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. — $[C_{10}H_6(NO_2).NH_2]_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. α-Nitro-β-Naphtylamin. *Darstellung.* Man kocht ½ Stunde lang eine alkoholische Lösung von 4 Thln. Nitro-β-Acetnaphtalid mit einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. Kali und fällt dann mit Wasser (JACOBSON, *B.* 14, 1792). — Lange, orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 126—127°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol. Liefert mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin.

Dinitronaphtylamin $C_{10}H_7N_3O_4 = C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitroacetnaphtalid (LIEBERMANN, *A.* 183, 274) oder von Dinitrobenzonaphtalid (EBELL, *B.* 8, 564) mit alkoholischem Ammoniak auf 140—160°. — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem;

leicht löslich in Alkohol (HÜBNER, *A.* 208, 330). Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt mit Aethylnitrit Dinitronaphtalin (Schmelzp.: 144°).

Trinitronaphtylamine $C_{10}H_6N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_3.NH_2$. 1. Trinitro-α-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtoläthyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *B.* 14, 901). — Aeufserst schwer lösliche, kleine, gelbe Blättchen (aus Toluol). Schwärzt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 264°. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

2. Trinitro-β-Naphtylamin. Aus Trinitro-β-Naphtoläthyläther und alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *B.* 14, 901). — Sehr schwer lösliche, gelbe Nadeln (aus Toluol). Färbt sich bei 250° und ist bei 266° völlig schwarz. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

Bromnitronaphtylamin $C_{10}H_7BrN_2O_2 = C_{10}H_5Br(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromnitroacetnaphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° oder durch zweitägiges Kochen desselben mit (1/5 Thl.) Kali und (6 Thln.) absol. Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). — Lange, orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 200°. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Phtalsäure und beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol αβ-Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 131—132°).

Alkylderivate des α-Naphtylamins. **Methylnaphtylamin** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.NH(CH_3)$. *Darstellung.* Man leitet durch, auf 150—180° erhitztes, Naphtylamin Chlormethyl, zieht das Produkt mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verd. Schwefelsäure. Dadurch wird Naphtylaminsulfat gefällt; in der Schwefelsäure bleibt Methylnaphtylamin gelöst und im Aether Dinaphtylamin (LANDSHOFF, *B.* 11, 638). — Dunkelrothes Oel. Siedep.: 293°. Wird an der Luft rasch undurchsichtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Fällung. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelblichgrün, krystallinisch.

Dimethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Naphtylamin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° (LANDSHOFF); aus salzsaurem Naphtylamin und Holzgeist bei 180° (HANTZSCH, *B.* 13, 1348). — Flüssig. Siedep.: 267°. Riecht nach Petroleum. Besitzt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung, die an der Luft in violett übergeht. [Nach MONNET, REVERDIN, NÖLTING (*B.* 12, 2306) liefert Eisenchlorid keine Färbung]. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, platte Nadeln.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{13}H_{16}NJ = C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl bei 100° (LANDSHOFF). — Schwach gelblichgrüne, platte Nadeln. Zerfällt bei 164° in Dimethylnaphtylamin und CH_3J. — Die freie Base ist zerfliefslich und stark basisch. — $(C_{13}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und $C_2H_5.Br$ (LIMPRICHT, *A.* 99, 117). Beim Behandeln von Thiacetnaphtalid $C_{10}H_7.NH(CS.CH_3)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Warzen. Schmelzp.: 193°. — $C_{12}H_{13}N.HBr$ (L.). Giebt mit Kali Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N.HJ$. Vierseitige Prismen (SCHIFF, *A.* 101, 90). Giebt mit Kali kein Aethylnaphtylamin.

Cholesterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N = C_{10}H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Naphtylamin mit Cholesterylchlorid auf 150—180° (WALITZKY. *Ж.* 10, 356). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und in kochendem Alkohol.

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68; STREIFF, *A.* 209, 152). — Prismen. Schmelzp.: 62° (ST.); Siedep.: 335° bei 258 mm; 226° bei 15 mm (G., V.). Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Löst sich in salpetersäurehaltigem Vitriolöl mit blauer Farbe. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Wird durch Sättigen einer Lösung der Base in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas dargestellt (ST.). — Prismen; löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelbrother Farbe. Wird von Wasser zersetzt (ST.).

Tribromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{10}Br_3N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Brom (STREIFF). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure (von 40° B.) (STREIFF). — Braunrothes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ Benzol, besser in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Tolylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und salzsaurem p-Toluidin (GIRARD, VOGT). — Schmelzp.: 78°. Siedep.: 360° bei 528 mm; 236° bei 15 mm.

Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH(CH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und salzsaurem Benzylamin (FROTÉ, TOMMASI, *Bl.* 20, 68). — Schmelzp.: 66—67°.

Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_3[CH_3]_2)$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.NH_2$ und salzsaurem Xylidin (GIRARD, VOGT). — Zähflüssig. Siedep.: 243—245° bei 15 mm.

Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und salzsaurem Naphtylamin bei 150° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68). Beim Durchleiten von Chlormethyl durch Naphtylamin bei 150—180° (LANDSHOFF, *B.* 11, 639). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (L.); 113° (G., V.); Siedep.: 310—315° bei 15 mm (G., V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine hellgrüne Fällung. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

Nitrosodinaphtylamin $C_{20}H_{14}N_2O = (C_{10}H_7)_2N(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dinaphtylamin in Eisessig mit KNO_2 (LANDSHOFF). — Gelbes Krystallpulver; schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylendinaphtyldiamin $C_{22}H_{20}N_2 = (C_{10}H_7.NH)_2.C_2H_4$. *Darstellung.* Man kocht 100 g Naphtylamin mit 30 g Aethylenbromid und 60 g Benzol, destillirt nach 2½ Stunden das Benzol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und nimmt das ungelöste Aethylendinaphtyldiamin in absol. Alkohol auf (REUTER, *B.* 8, 23). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, leicht in absolutem, sehr leicht in Aether. — $C_{22}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Glänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich.

Alkylderivate des β-Naphtylamins. **Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von käuflichem Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° (HANTZSCH, *B.* 13, 2054). Lässt sich rein erhalten durch trockne Destillation von Trimethylnaphtylamin. — Krystalle. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 305°. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$ entsteht beim Digeriren von Dimethylnaphtylamin mit CH_3J und Holzgeist (HANTZSCH). — Atlasglänzende, dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in der Hitze. Silberoxyd scheidet daraus die stark kaustische freie Base ab, die im Vacuum allmählich krystallinisch erstarrt Sie zerfällt schon beim Kochen mit Wasser, glatt bei der trocknen Destillation, in Holzgeist und Dimethylnaphtylamin.

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin (GRAEBE, *B.* 13, 1850) oder von β-Naphtol mit Anilin und Chlorzinkammoniak auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 107,5—108°. Siedep.: 395—395,5° (CRAFTS, *A.* 202, 5). Sehr mäßig löslich in kalten Lösungsmitteln, leicht in der Hitze. Die Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 240° in β-Naphtylamin und Naphtalin (STREIFF, *A.* 209, 157). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Phtalsäure (ST.). — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Krystallpulver; wird durch Wasser zerlegt (M., W.). — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bräunliche Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich leicht an feuchter Luft.

Dibromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}Br_2N$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Phenylnaphtylamin (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Tetrabromphenylnaphtylamin $C_{16}H_9Br_4N$. Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 198°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in CS_2, $CHCl_3$ und Anilin (STREIFF).

Nitrosophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.NC_6H_5(NO)$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Phenylnaphtylamin mit Isoamylnitrit (STREIFF). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem, leicht in Benzol und Eisessig.

Nitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure von 36° B. (STREIFF). Hierbei scheidet sich nur das Dinitroderivat aus. — Gelbe, krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe das Mononitroderivat (STREIFF). — Röthlichbraune Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—195°.

β-Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). Entsteht auch, neben Acetnaphtalid, beim mehrstündigem Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig (P. JACOBSON, *B.* 14, 1791). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170,5°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in kochendem Eisessig oder Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. — $C_{20}H_{15}N.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser zerlegt.

Säurederivate des α-Naphtylamins. **Formonaphtalid** $C_{11}H_9NO = CHO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalnaphtalid, beim Erhitzen von saurem α-Naphtylaminoxalat auf 200° (ZININ, *A.* 108, 229). Man trennt beide Körper durch Alkohol, in welchem sich nur Formonaphtalid löst. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Tage lang 400 g α-Naphtylamin mit 500 g Eisessig, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heißem Wasser um (LIEBERMANN, *A.* 183, 229). — Schmelzp.: 159° (BIEDERMANN, ANDREONI, *B.* 6, 342). Mäßig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (TOMMASI, *Bl.* 20, 20).

Chloracetnaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_2ClO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und Chloracetylchlorid (TOMMASI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Löslich in heißem Alkohol.

Thiacetnaphtalid $C_{12}H_{11}NS = CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethenylnaphtylamidin mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Tafeln. Schmelzp.: 95,5—96°. Giebt bei der Reduktion Aethylnaphtylamin.

Acetchlornaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlornaphtylamin (Schmelzp.: 98°) mit Eisessig (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetbromnaphtalid $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. *Darstellung.* Durch Eingießen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Acetnaphthalid in 6—7 Thln. Eisessig (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (ROTHER, *B.* 4, 850). Unlölich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Giebt mit Kali Bromnaphtylamin (Schmelzp.: 94°).

Acetdibromnaphtalid $C_{12}H_9B_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. *Darstellung.* Man löst Acetbromnaphtalid in (20 Thln.) Eisessig, giebt (1 Mol.) Brom und etwas Jod hinzu, lässt längere Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger leicht in Benzol, schwer in CS_2. Giebt mit Natron Dibromnaphtylamin (Schmelzp.: 118—119°).

Acetnitronaphtalide $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Man versetzt die möglichst gesättigte Lösung von 1 Thl. Acetnaphtalid in Eisessig mit 3 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure und lässt 18 Stunden in der Kälte stehen. Es scheiden sich dann α- und β-Acetnitronaphtalid aus, während die γ-Verbindung gelöst bleibt (LIEBERMANN, *A.* 183, 229).

1. α-Acetnitronaphtalid entsteht in gröfserer Menge und ist in Alkohol etwas schwerer löslich als die β-Verbindung. α- und β-Acetnitronaphtalid schmelzen bei 171° (BIEDERMANN, ANDREONI, *B.* 6, 342). Beim Behandeln mit Kali giebt das α-Derivat α-Nitronaphtylamin und dann α-Nitronaphtol; ähnlich verhält sich β-Acetnitronaphtalid.

2. γ-Acetnitronaphtalid. Nadeln. Schmelzp.: 190°. Giebt beim Kochen mit Kali α-Nitronaphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 252).

Acetdinitronaphtalid $C_{12}H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer essigsauren Lösung von α-Acetnaphtalid mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 273). Entsteht auch beim Umkrystallisiren von Benzoyldinitronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$ aus Eisessig (EBELL, *A.* 208, 330). — Lange gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 247° (L.), 250,5° (E.). Schwer löslich in heißem Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (ROTHER, *B.* 4, 850). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Essigsäure, NH_3 und α-Dinitronaphtol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Essigsäure und Dinitronaphtylamin.

Acetbromnitronaphtalid $C_{12}H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt eine gesättigte Lösung von (1 Thl.) Acetbromnaphtalid in Eisessig mit (1/2 Thl.) abgeblasener, rauchender Salpetersäure auf 60—70° (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). — Lange hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 229° (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539); 232° (L.).

Giebt beim Kochen mit conc. Natronlauge NH_3 und Bromnitronaphtol und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Bromnitronaphtylamin.

Methylacetnaphtalid $C_{13}H_{13}NO = C_2H_3O.N.C_{10}H_7(CH_3)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Methylnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LANDSHOFF, *B.* 11, 643). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N.C_{10}H_7(C_6H_5)$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Aether (STREIFF, *A.* 209, 154).

Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus α-Naphtylamin und Chlorbenzoyl (EBELL, *A.* 208, 324). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Thiobenzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Benzenylnaphtylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Kleine gelbe Blättchen. Schmelzp.: 86,5—87°. Giebt bei der Reduktion Benzylnaphtylamin.

Benzoylphenylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 154). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylnitronaphtalid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Bildung.* Benzoylnaphtalid giebt beim Nitriren 2 Mononitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (EBELL). — *Darstellung.* Man tröpfelt eine gesättigte, eisessigsaure Lösung von Benzoylnaphtalid in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 10—12 Vol. Eisessig, fällt die Lösung mit Wasser und kocht den Niederschlag einige Male mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol aus. Hierbei bleibt das α-Derivat ungelöst.

1. α-Derivat. Langgestreckte Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzoylnaphtylendiamin.

2. β-Derivat. Gelbliche, sehr glänzende Prismen. Schmelzp.: 174,5°. In Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig viel leichter löslich als das α-Derivat. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzenylnaphtylenamidin $C_{10}H_6.N_2H.C.C_6H_5$.

Benzoyldinitronaphtalid $C_{17}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoylnaphtalid mit starker Salpetersäure (EBELL, *B.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Geht beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Acetdinitronaphtalid über.

Oxalylnaphtalid $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Formonaphtalid $CHO.NH(C_{10}H_7)$, beim Erhitzen von oxalsaurem α-Naphtylamin auf 200° (ZININ, *A.* 108, 228). — Kleine Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO und Carbonaphtalid.

Naphtyloxaminsäure $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_2O_2.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Kochen von Oxalester mit Naphtylamin; setzt man dem Gemisch vorher Alkohol zu, so wird das Naphtylaminsalz der Säure gebildet (BALLO, *B.* 6, 247). — Die freie Säure bildet feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_{12}H_8NO_3$. Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, in Wasser schwer löslich.

Naphtylaminsalz. $C_{10}H_9N.C_{12}H_9NO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aether.

Aethylester $C_{14}H_{13}NO_3 = C_2H_5.C_{12}H_8NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Aether (BALLO).

Succinnaphtil $C_{14}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_7$. Nadeln, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 152°. — Giebt beim Nitriren

Succindinitronaphtil $C_{14}H_9N_3O_6 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_5(NO_2)_2$. Gelbe Nadeln; Schmelzp.: 250° (HANEMANN, *B.* 10, 1713).

Succinnaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in Alkohol. Giebt beim Nitriren:

1. **Succintetranitronaphtalid** $C_{24}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH.C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. Sehr feine Nadeln; Schmelzp.: 225°, löslich in Eisessig.

2. **Succinoktonitronaphtalid** $C_{24}H_{12}N_{10}O_{18} = C_4H_4O_2.[NH.C_{10}H_3(NO_2)_4]_2$. Schmelzp.: 256°; unlöslich in Eisessig (HANEMANN).

Naphtylcarbamid $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Sättigen

einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas (SCHIFF, *A.* 101, 90). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Durch Vermischen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumcyanat wird nur gewöhnlicher Harnstoff erhalten (SCHIFF). — Glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 250° ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Dinaphtylcarbamid $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalylnaphtalid (DELBOS, *A.* 64, 370; ZININ, *A.* 108, 229). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). — Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Naphtylcarbaminsäureäthylester (Naphtylurethan) $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und α-Naphtylamin (HOFMANN, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Aethylennaphtylurethan $C_{28}H_{28}N_2O_4 = C_2H_4(N.C_{10}H_7.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendinaphtyldiamin und Chlorameisenester (REUTER, *B.* 8, 25). — Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Naphtylisocyanat $C_{10}H_7.N.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Naphtylurethan mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 658). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 269—270°.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Man erwärmt eine wässrige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit Rhodanammonium im Wasserbade (CLERMONT, *Bl.* 26, 126). — Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Wenig löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von α-Naphtylamin mit CS_2 und absolutem Alkohol (DELBOS, *A.* 64, 371). — Sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 197—198° (BERGER, *B.* 12, 1860). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Naphtylthiosinamin $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und Allylsenföl (ZININ, *A.* 84, 346). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 130°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ entschwefelt.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1858, 350). Aus Naphtylsenföl und Anilin (HALL, *J.* 1858, 350). — Blätter, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und Rhodanacetyl (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 40 Thln. siedendem Alkohol, sehr wenig in Aether.

Benzoylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{14}N_2SO = NH(C_7H_5O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und Rhodanbenzoyl (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 326). — Gelbe, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr beständig.

Naphtylsenföl $C_{10}H_7.N.CS$. *Bildung.* Durch Destillation von Dinaphtylthioharnstoff mit P_2O_5 (HALL, *J.* 1858, 350). — Krystallinisch, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Anilin u. a. Basen.

Dinaphtylguanidin (Menaphtylamin) $C_{21}H_{17}N_3 = NH:C(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chlorcyan durch erwärmtes α-Naphtylamin (PERKIN, *A.* 98, 238). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Entwickelt bei 260° Naphtylamin. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{17}N_3.HCl$. Amorph, sehr löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{21}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus alkoholischen Lösungen in kleinen, gelben Schuppen nieder.

Cyanid $C_{23}H_{17}N_5 = C_{21}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Cyan durch, in Aether suspendirtes, Dinaphtylguanidin (PERKIN, *A.* 98, 242). — Krystallinische, dunkelgelbe Masse. Sehr unbeständig. Leicht löslich in verdünnten Säuren, dabei aber rasch in NH_3 und Menaphtoximid zerfallend.

Menaphtoximid $C_{23}H_{15}N_3O_2$. *Bildung.* Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von Dinaphtylguanidincyanid mit verd. Salzsäure (PERKIN). — Kleine gelbe Schuppen. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Säuren in Oxalsäure und Dinaphtylguanidin.

Diphenylnaphtylguanidin $C_{23}H_{19}N_3 = CN_3H_2(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch

Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ und Naphtylamin, in alkoholischer Lösung, mit Bleioxyd (TIEMANN, *B.* 3, 7). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle.

Phenyltolylnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3 = CN_3H_2(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylthioharnstoff und Naphtylamin mit PbO (TIEMANN.). — Helles, sprödes Harz. Schmelzp.: 60°. Das salpetersaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich.

Naphtylamidine. **Aethenylnaphtylamidin** $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3.C(NH)NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Naphtylamin auf 160—170° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Halbflüssig, fadenziehend. Wird bei — 15° fest und spröde. Reagirt stark alkalisch. In jedem Verhältnisse in Lösungsmitteln (aufser Wasser und Ligroïn) löslich. Das salzsaure Salz bildet glänzende Prismen, das Sulfat reguläre (?) Krystalle; das Nitrat ist ölig.

Aethenyldinaphtylamidin $C_{22}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_{10}H_7)NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Bei der Wechselwirkung von 1 Mol. PCl_3, 3 Mol. Chloracetyl und 6 Mol. Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1865, 415). — Harzig.

Benzenylnaphtylamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Naphtylamin auf 200° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Das salzsaure Salz krystallisirt in Prismen. Das Chromat ist ein gelber Niederschlag.

Oxalat $C_{17}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Säurederivate des β-Naphtylamins.

Formonaphtalid $C_{11}H_9NO = CHO.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Durch Digeriren von Ameisensäureäthylester mit β-Naphtylamin und Alkohol (COSINER, *B.* 14, 58). — Blättchen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in heifsem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 132° (COSINER).

Acetbromnaphtalid $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Acet-β-Naphtalid (COSINER, *B.* 14, 59). — Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.

Acetnitronaphtalid $C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Man giefst tropfenweise 1,5 Thle. rauchende Salpetersäure in ein Gemenge von 3 Thln. Acetnaphtalid und 4 Thln. Eisessig und krystallisirt die nach 1—2 Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um (JACOBSON, *B.* 14, 805).

Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Nitro-β-Naphtol. Giebt mit Zinnchlorür eine Amidinbase $C_{10}H_6N_2.C.CH_3$.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenyl-β-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (STREIFF, *A.* 209, 157). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Glykolylnaphtalid $C_{22}H_{18}N_2O = C_2H_2O.(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Durch Schmelzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. β-Naphtalidin (COSINER, *B.* 14, 60). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 170°.

Benzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. Kleine strohgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—143° (COSINER, *B.* 14, 59). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol.

Benzoylphenylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtylharnstoff $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem β-Naphtalidin auf 150° (COSINER, *B.* 14, 62). — Nadeln. Erweicht gegen 200° und schmilzt bei 287°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in heifsem Wasser.

Naphtylurethan $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und β-Naphtylamin (in Aether gelöst) (COSINER, *B.* 14, 60). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Durch längeres Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem β-Naphtylamin auf 100° (COSINER). — Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich.

Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Aus CS_2, β-Naphtylamin, Alkohol und etwas Kali (COSINER). — Blättchen. Schmelzp.: 193°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Naphtylthiourethan $C_{13}H_{13}NSO = NH(C_{10}H_7).CS.OC_2H_5$. *Bildung*. Aus β-Naphtylsenföl und Alkohol bei 130° (COSINER). — Nadeln, Prismen oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 96—97°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien. — $Ag.C_{12}H_{12}NSO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Urethans durch ammoniakalische Silberlösung als käsiger Niederschlag erhalten.

Naphtylsenföl $CS.N.C_{10}H_7$. *Darstellung*. Aus Di-β-Naphtylthioharnstoff und P_2O_5 (COSINER). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol.

Rhodanaphtyl $C_{10}H_7.S.CN$. *Bildung*. Beim Behandeln von Blei-β-Thionaphtol $Pb(C_{10}H_7S)_2$ mit Chlorcyan (BILLETER, *B.* 8, 463). — Schmelzp.: 35°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren.

α-Naphtylamin und Aldehyde. **Naphtylaminbenzoyldisulfit** $C_7H_6O.C_{10}H_7.NH_2.H_2SO_3$. *Darstellung*. Man leitet durch, in Wasser suspendirtes, Naphtylamin überschüssiges Schwefligsäureanhydrid und fügt dann Bittermandelöl hinzu (PAPASOGLI, *A.* 171, 137).

Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Geht beim Erwärmen in Benzylidennaphtylamin $C_7H_6.NC_{10}H_7$ über, ein hellgelbes Pulver, das sich nicht in Wasser, aber in absolutem Alkohol löst.

Oenanthylidennaphtylamin $C_{17}H_{21}N = C_7H_{14}.N.C_{10}H_7$. *Bildung*. Durch Versetzen einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Oenanthol (PAPASOGLI). — Gelbe, glasartige Masse, ohne basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

α-Naphtylamin und Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ wirken leicht ein unter Bildung von **Diphenylmethylennaphtylamin** $C_{23}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_{10}H_7)$. Dieses krystallisirt aus Aether in goldglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in Naphtylamin und Benzophenon gespalten (PAULY, *A.* 187, 215).

Di-, Tri-, und Tetraamidonaphtaline.

Naphtylendiamine $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$. 1. α-($α_1 α_2$)-Naphtylendiamin. *Bildung*. Durch Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 238). — Giebt beim Kochen mit Chromsäurelösung Naphtochinon.

$C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Blättchen.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH(C_2H_3O)$. *Bildung*. Beim Behandeln von α-Nitroacetnaphtalid mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN). — Einsäurige Base. — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Lange Nadeln. Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge in Essigsäure, HCl und Naphtylendiamin zerlegt. — $(C_{12}H_{12}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser.

Benzoylderivat $C_{17}H_{14}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH(C_7H_5O)$. *Bildung*. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Benzoylnitronaphtalid mit Zinn und Salzsäure (EBELL, *A.* 208, 326). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HNO_3$. In Wasser und Alkohol wenig lösliche Warzen. — $C_{17}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat. Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Wahrscheinlich ist mit α-Naphtylendiamin identisch das Reduktionsprodukt von Azodinaphtyldiamin $C_{20}H_{15}N_3$ mit Zinn und Salzsäure. $C_{20}H_{15}N_3 + H_4 = C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_{10}H_7(NH_2)$ (PERKIN, *A.* 137, 359). (Hierbei entsteht gleichzeitig etwas Pyridin C_5H_5N.) — Glänzende Blättchen. Siedet fast unzersetzt im Wasserstoffstrome. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid u. s. w. eine grüne Färbung und in concentrirten Lösungen einen grünen, flockigen Niederschlag. Die freie Base oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Tafeln, mäßig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. $α_1$-$α_4$-Naphtylendiamin. *Bildung*. Bei der Reduktion von α-Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium (ZININ, *A.* 52, 361; 85, 329), mit Zinn und Salzsäure (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556), mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 306). — Prismen aus Aether). Schmelzp.: 189,5° (A.) Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Die in Wasser suspendirte Base giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und nach einiger Zeit einen eben solchen Niederschlag. Salpetrige Säure erzeugt einen braunschwarzen flockigen Niederschlag. Das salzsaure Salz entwickelt beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100° keine Salzsäure, ist also kein o-Derivat (LIEBERMANN, *B.* 11, 1651). Giebt beim Kochen mit Chromsäure kein Naphtochinon (LIEBERMANN, *A.* 183, 241). Oxaläther wirkt bei 100° nicht ein.

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 33. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Nadeln (HOLLEMANN). — $C_{10}H_{10}N_2.2HJ$. Monokline Täfelchen. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln, fast unlöslich in verd. Schwefelsäure, Alkohol und Aether. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln (aus Wasser) (A., B., 7, 311).

Dibromnaphtylendiamin $C_{10}H_4Br_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer erwärmten Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN). — Krystalle.

3. $\beta(\alpha_1-\alpha_1)$ (?) -Naphtylendiamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dinitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 309). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Sublimirbar. In Wasser leichter, in Chloroform schwerer löslich als α_1-α_2-Naphtylendiamin. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Die freie Base giebt mit Eisenchlorid einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag. Das salzsaure Salz entwickelt beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100° Salzsäuregas, ist also eine o-Verbindung (LADENBURG, *B.* 11, 1651).

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 29. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. — $C_{10}H_{10}N_2.2HJ$. Kleine orthorhombische Prismen. Verliert bei gelinder Wärme HJ und geht in das Salz $C_{10}H_{10}N_2.HJ$ über. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Lamellen, leicht zersetzbar (A., B., 7, 312).

Aethylnaphtenoxamid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_6.N_2(C_2O_2)(C_2H_5)H$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Naphtylendiamin mit Oxaläther auf 100° (AGUIAR, *B.* 7, 313). $C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$. — Chromrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Verkohlt bei 195° ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol.

Aethenyl-α-β-Nyphtylenamidin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_6\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitro-β-Acetnaphtalid mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (JACOBSON, *B.* 14, 1794). — Gelbes Oel. — $C_{12}H_{10}N_2.HCl$. Feine Nadeln. — Das Chromat bildet gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser.

Benzenylnaphtylenamidin $C_{17}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\langle{N \atop NH}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Benzoylnitronaphtalid (Schmelzp.: 174,5°) mit Zinn und Salzsäure, in Gegenwart von Alkohol (EBELL, *A.* 208, 328). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HNO_3$. Lange gelbe Nadeln. — $(C_{17}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leichter in Wasser löslich als das salzsäure Salz.

Jodisoamylat $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Benzenylnaphtylenamidin mit Isoamyljodür auf 170—180° (EBELL, *A.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Giebt an Natronlauge wieder das Jodamyl ab. Auch durch kochendes Wasser wird aus dem Jodür $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$ wieder jodwasserstoffsaures Benzenylnaphtylenamidin regenerirt.

Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2 + H_2O = (C_{10}H_6)_3N_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei 2—4 stündigem Erhitzen gleicher Moleküle α-Naphtylamin, salzsaurem Naphtylamin und Nitronaphtalin auf 190—220° (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 9, 1107). — Amorphes, blauschwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether; löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und warmem Benzol. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen. — $C_{30}H_{18}N_2.HCl$. Violettes, amorphes Pulver, leichter löslich als die freie Base.

Triamidonaphtalin $C_{10}H_{11}N_3 = C_{10}H_5(NH_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Trinitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* 3, 263). — Die freie Base ist sehr unbeständig, oxydirt sich rasch und reducirt die Lösungen der edlen Metalle. — $C_{10}H_{11}N_3.3HJ$. Glänzende Nadeln. Geht bei 70—80° über in das Salz $C_{10}H_{11}N_3.2HJ$. — $C_{10}H_{11}N_3.2H_2SO_4$. Krystalle.

Benzoyltriamidonaphtalin $C_{17}H_{15}N_3O^* = (NH_2)_2.C_{10}H_5.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyldinitronaphtalid (S. 1214) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 331). — Wird aus der Lösung der Salze, durch Soda, als farbloser Niederschlag erhalten, der sich an der Luft leicht bläut. — $C_{17}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3O.H_2SO_4$. Nadeln.

Tetraamidonaphtalin $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_4(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Tetranitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* 3, 267). — $C_{10}H_{12}N_4.4HJ$. Gelbliche Blätter, löslich in Wasser und Alkohol.

Azoderivate des Naphtalins.

Azoxynaphtalid $(C_{10}H_7N)_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitronaphtalin mit Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 532). — Dunkelgelbe, flockige Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2, löslich in $CHCl_3$.

Azonaphtalin $(C_{10}H_7.N)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk (LAURENT, *Gm.* 7, 24). Beim Destilliren von 1 Thl. Naphtylamin mit

12 Thln. Bleioxyd (SCHICHUZKY, Ж. 6, 246). Beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinkstaub (DOER, B. 3, 291; 10, 772). — *Darstellung.* Man erhitzt zwischen 2 eisernen Schalen ein Gemenge von 1 Thl Nitronaphtalin mit 20 Thln. Zinkstaub. Die sublimirten Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht und umsublimirt (KLOBUKOWSKI, B. 10, 573). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 278° (K.); 280° (D.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2; löst sich in, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetztem, Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe.

Pentabromazonaphtalin $C_{20}H_9Br_5N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Azonaphtalin mit Brom und etwas Jod (KLOBUKOWSKI). — Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Diazoamidonaphtalin $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N.N.NH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen von krystallisirtem Naphtylaminsulfat mit einer schwach alkalischen Natrumnitritlösung (MARTIUS, Z. 1866, 137). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Explodirt beim Erhitzen. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren sofort in Naphtol und Naphtylaminsalz.

Amidodinaphtylamid (Amidoazonaphtalin) $C_{20}H_{15}N_3 = NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische α-Naphtylaminlösung oder beim Behandeln von Naphtylamin mit zinnsaurem Natrium (MARTIUS, Z. 1866, 138). Beim Erwärmen von Naphtylamin mit Vitriolöl oder beim Schmelzen desselben mit Oxalsäure (?) (CHAPMAN, Z. 1866, 568). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösungen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. Kali und 1 Mol. KNO_2, löst den entstandenen Niederschlag in kochendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser (PERKIN, CHURCH, A. 129, 108; LECCO, B. 7, 1291; vrgl. CHAPMANN, Z. 1866, 331). — Rothbraune Nadeln mit grünem Metallglanze. Schmelzp.: 135° (P., CH.), 136° (M.), 173—175° (L.). Nicht leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Vitriolöl; die Lösung wird auf Zusatz einer Spur Wasser intensiv blau und durch mehr Wasser violett. Destillirt fast unzersetzt. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Naphtylendiamin, Naphtylamin und etwas Pyridin C_5H_5N. — Die Salze sind meist violett gefärbt (CHURCH, PERKIN).

$(C_{20}H_{15}N_3)_4.HCl$. Goldbraune flache Prismen. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. Dunkel purpurrothe Krystalle. — $C_{20}H_{15}N_3.2HCl$. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{20}H_{15}N_3)_2.H_2SO_4$. Grünlichbraune, goldglänzende Krystalle, löslich in Alkohol mit rother Farbe.

Tolylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3 = NH(C_7H_7).C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem p-Toluidin auf 178—180° (LECCO, B. 7, 1292). — $C_{27}H_{21}N_3.HCl$. Kleine Nadeln, mit grünem Metallglanze. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Naphtylamidoazonaphtalin (Naphtalinroth, Magdalaroth) $C_{30}H_{21}N_3 = C_{10}H_7.NH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{30}H_{21}N_3.HCl + H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin (HOFMANN, B. 2, 374, 412). Es scheidet sich aus Alkohol in grünen, metallglänzenden Nadeln aus. Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser nicht. Wird beim Kochen mit Natronlauge oder NH_3 nicht zerlegt. Giebt nur bei längerem Digeriren mit Silberoxyd die Salzsäure ab. — $(C_{30}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 100°). — Pikrat. $C_{30}H_{21}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ (bei 100°).

Spektrum des Naphtalinrothes: VOGEL, B. 11, 623.

Benzoylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{19}N_3O = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit Benzoylchlorid (PERKIN, CHURCH, A. 129, 112). — Dunkelrothe Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Sehr beständig; zersetzt sich nur sehr langsam beim Kochen mit Kalilauge.

Diamidoazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_4 = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diazonaphtalinnitrat und β-Naphtylendiamin (STEBBINS, B. 13, 717). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Salze sind braun. — $C_{20}H_{16}N_4.HCl$. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Diazonaphtalin. *Darstellung.* Man trägt 3,45 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8,98 g salzsaurem Naphtylamin in, mit 1,85 g HCl versetzte, 500 g Wasser ein (P. FRANKLAND, Soc. 37, 747). — Aus der Lösung von salzsaurem Diazonaphtalin wird durch Soda ein brauner Niederschlag gefällt, der wesentlich aus dem in Alkalien unlöslichen Körper $C_{50}H_{33}N_5O_2$ und daneben aus einem Körper $(C_{10}H_8NO)_x$ besteht, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe löst und daraus durch Säuren gefällt werden kann. Beide Körper lösen sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

Gemischte Amidoazoverbindungen. **Azobenzolnaphtylamin** $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6(NH_2)$. *Darstellung* des Nitrates. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit einer alkoholischen Naphtylaminlösung (GRIESS, *A.* 137, 60). — Das Nitrat bildet grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. — Die freie Base bildet rubinrothe Säulen oder Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. — $(C_{16}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische, sammtschwarze Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 228).

Sulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Durch Vereinigung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem Naphtylamin (GRIESS, *B.* 12, 427). — Braunviolette, mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Wird selbst in den verdünntesten Lösungen durch Kali orangefarben und durch Säuren tief magentaroth gefärbt. (Höchst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure).

p-**Azotoluolnaphtylamin** $C_{17}H_{15}N_3 = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6(NH_2)$. *Bildung.* Das schwefelsaure Salz entsteht aus p-Diazotoluolsulfat und Naphtylamin (WESELSKY, BENEDIKT). — Rubinrothe Blätter. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Benzol. — $(C_{17}H_{15}N_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Stahlblaue Nadeln, die bei 105° unter Wasserverlust grün werden.

p-**Azophenolnaphtylamin** $C_{16}H_{13}N_3O + 3H_2O = OH.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(NH_2) + 3H_2O$. *Bildung.* Aus p-Diazophenolsulfat und Naphtylamin (WESELSKY, BENEDIKT). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 170°. — $(C_{16}H_{13}N_3O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. In Alkohol mit blauer Farbe löslich.

Azoderivat aus α-Nitronaphtylamin $C_{20}H_{13}N_5O_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von α-Nitronaphtylamin (LIEBERMANN, *A.* 183, 234). — Kleine rothe Nadeln (aus Phenol); unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in kochendem Xylol, Phenol, Anilin; löslich mit kornblumenblauer Farbe in Vitriolöl.

Diazoderivate der Naphtylendiamine. 1. Verbindung $C_{20}H_{15}N_5O_3$. *Bildung.* Aus α_1—α_2-Naphtylendiamin und salpetriger Säure. — *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin mit Kaliumnitrit (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 558). — Violetter Niederschlag, löslich in Alkohol. Wird von Kali gar nicht und von Salzsäure nur langsam angegriffen.

2. Verbindung $C_{10}H_7N_3 = C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Aus β-Naphtylendiamin und salpetriger Säure. — *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Naphtylendiaminsulfat mit Kaliumnitrit (AGUIAR, *B.* 7, 315). — Rothe Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Benzol oder Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu sehr unbeständigen Verbindungen.

Sulfonsäuren des Naphtalins. Beim Auflösen von Naphtalin in Vitriolöl entstehen 2 isomere Sulfonsäuren, von denen die β-Säure die beständigere ist. Sie entsteht besonders in höherer Temperatur und bei Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure. Ihre Salze sind weniger löslich als jene der α-Säure (FARADAY, *P.* 7, 104; BERZELIUS, *A.* 28, 9).

1. **Naphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_7.SO_3H$. a. α-Naphtalinsulfonsäure $C_{10}H_7.SO_3H + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln. Vitriolöl 8—10 Stunden lang auf höchstens 80° (MERZ, *B.* 3, 196), gießt die Flüssigkeit in die 10—12fache Menge heißen Wassers, filtrirt nach dem Erkalten das freie Naphtalin ab und sättigt die Lösung mit $PbCO_3$. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst β- und dann α-Salz. Letzteres wird mit 10—12 Thln. Alkohol gekocht, wodurch beigemengtes β-Salz ungelöst zurückbleibt (MERZ, *Z.* 1868, 394). — Auch durch Darstellung von Calciumsalzen können beide Säuren getrennt werden. Die isomeren Calciumsalze sind aber nicht durch das Ansehen zu unterscheiden, wie die beiden Bleisalze (MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 710). — Krystallinisch. Schmelzp.: 85—90° (REGNAULT, *J. pr.* 12, 99). Zerfließlich. Löslich in Alkohol, schwer in Aether. Geht beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in β-Säure über (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und Naphtalin (Unterschied von der β-Säure).

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396; REGNAULT. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Löst sich bei 11° in 13 Thln. Wasser und in 108 Thln. Weingeist (von 85%) (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. Zersetzt sich langsam bei 70—80°. Löslich in 16,5 Thln. Wasser und in 19,5 Thln. Weingeist bei 11° (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. Löst sich bei 10° in 87 Thln. Wasser und in 350 Thln. Weingeist (M.); 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,13 Thle. und beim Kochen 4,76 Thle. Salz (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. löst sich bei

10° in 27 Thln. Wasser und in 11 Thln. Weingeist (M.); — Pb.Ā₂.PbO. Krystallinische Flocken (R.). —Ag.Ā. Schuppen, löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (R.).

Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_7.SO_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol (KIMBERLY, *A.* 114, 133). — Dickflüssig; erstarrt langsam zu Blättern. Nicht unzersetzt destillirbar. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° in Naphtalin, H_2SO_4 und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). Siedet nicht unzersetzt; wird von kaltem Wasser langsam zersetzt (KIMBERLY, *A.* 114, 132).

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 (WIDMANN, *B.* 12, 2229). — Oel. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 150° (MAIKOPAR). Leicht löslich in Alkohol und Aether (KIMBERLY). — $C_{10}H_7.SO_2.NH.Ag$. Spiefsige Krystalle; leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3.

Aethylamid $C_{12}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Zähe Masse (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

Anilid $C_{16}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (CARLESON).

Naphtalid $C_{20}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_{10}H_7)$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 82° (CARLESON).

Verbindung $C_{12}H_{12}N_4SO_3 + H_2O = C_{10}H_7.SO{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH\diagdown_{CO}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH\diagup}{\diagdown NH.CO.NH_2}}} + H_2O$ (?). *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 209).

Benzoylamid $C_{17}H_{13}NSO_3 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Naphtalinsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit Benzoylchlorid (KIMBERLY, *A.* 114, 138). — Körner (aus Aether). Schmelzp.: 194—195° (WOLKOW, *Z.* 1871, 423). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: WOLKOW. — $K.C_{17}H_{12}NSO_3$. Feine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca.Ā₂ + H_2O. Nadeln. — Ba.Ā₂. Feine Nadeln; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus Ammoniak in Nadeln.

Chlorid $C_{17}H_{12}ClNSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoylnaphtalinsulfamid mit PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—94°. Wird von kochendem Wasser oder Alkohol wieder in das Amid übergeführt. Mit Ammoniumcarbonat liefert es das **Amid** $C_{17}H_{14}N_2SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N:C(NH_2)(C_6H_5)$, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt.

b. β-Naphtalinsulfonsäure. *Darstellung.* Man erhitzt 500 g Naphtalin mit 400 g Vitriolöl 8 Stunden lang auf 160° und reinigt die Säure durch Darstellung des Calciumsalzes (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). — Siehe auch α-Dinaphtylsulfon. — Blättrige Krystalle, nicht zerfliefslich. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert. Zerfällt bei der Destillation in Schwefelsäure und Naphtalin.

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser), feine Nadeln (aus Weingeist). Löslich bei 10° in 15 Thln. Wasser und in 115 Thln. Weingeist (von 85%). — Ca.Ā₂. Blättchen. Löslich bei 10° in 76 Thln. Wasser und in 437 Thln. Weingeist. — Ba.Ā₂ + H_2O; Blättchen. Zersetzt sich nicht bei 230—240°. Löslich bei 10° in 290 Thln. Wasser und in 1950 Thln. Weingeist. — Pb.Ā₂ + $1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 70°). Schuppen. Löslich bei 10° in 115 Thln. Wasser und in 305 Thln. Weingeist.

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. Blättchen. Schmelzp. 76°. in Aether schwerer löslich als das α-Chlorid (MAIKOPAR, *Z.* 1896, 711).

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Chlorids $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 oder $CHCl_3$ (WIDMANN, *B.* 12, 960). — Glänzende Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und kochendem Eisessig. Giebt mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 212° (217° cor.) (CLÈVE, *Bl.* 25, 258). Schwer löslich in Wasser und Aether (MAIKOPAR).

Aethylamid $C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Tafeln. Schmelzp.: 82,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

Anilid $C_{10}H_7.SO_2.NH(C_6H_5)$. Lange Nadeln. Schmelzp. 132° (CARLESON).

Naphtalid $C_{10}H_7.SO_2.NH(C_{10}H_7)$. Nadeln. Schmelzp.: 177,5° (CARLESON).

2. **Naphtalindisulfonsäuren** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160° entstehen, in etwa gleicher Menge, 2 isomere Disulfonsäuren. Erhitzt man länger und höher (z. B. 24 Stunden lang auf 180°), so

entsteht fast nur β-Säure, da unter diesen Umständen die α-Säure in die β-Säure übergeht. Das Säuregemisch wird an Kali gebunden, die gemischten Kaliumsalze mit PCl_5 behandelt und die gebildeten Chloride durch Krystallisation aus heißem Benzol getrennt. Das Chlorid der β-Säure ist darin viel weniger löslich. Aus den Chloriden stellt man, durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, die Sulfonsäuren dar (MERZ, EBERT, *B.* 9, 592).

a. α-Naphtalindisulfonsäure. Sehr zerfliefsliche, lange Nadeln. Wenig löslich in kalter, concentrirter Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Naphtalin und Schwefelsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$. Mit überschüssigem Phosphorbromid entsteht δ-$C_{10}H_6Br_2$. — Die Salze krystallisiren leichter und sind in Wasser und Alkohol löslicher als jene der β-Säure. Sie verlieren alles Krystallwasser erst oberhalb 200°, zersetzen sich aber nicht bei 300°. Saure Salze existiren nicht. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 1,4 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 6,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. 1 Thl. (wasserfrei) löst sich bei 19° in 82,2 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Vier- oder sechsseitige Platten (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 7,5 Thln. Benzol bei 14°. Mässig löslich in Aether, sehr leicht in Eisessig.

Amid $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 242—243°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Weingeist.

b. β-Naphtalindisulfonsäure. Kleine Blättchen. Zerfließt sehr langsam an der Luft. Giebt beim Schmelzen mit Kali β-Naphtolsulfonsäure und dann β-Dioxynaphtalin. Verhält sich sonst ganz wie die α-Säure. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + H_2O$. Warzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,4 Thln. Wasser von 19°. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Löslich in 19,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ca.\bar{A}$. Krystallisirt schwer. Löslich in 16,2 Thln. Wasser von 18°. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur sehr langsam wieder auf. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krusten. Das trockne Salz geht nur langsam in Lösung. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Krystallinische Krusten; in Wasser viel weniger löslich als das α-Salz.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Nicht flüchtig. Löslich in 220,7 Thln. Benzol bei 14°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, fast gar nicht in Aether.

Amid $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Fuselöl). Schmilzt nicht bei 305°. Sehr wenig löslich in heisfem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. **Naphtalintetrasulfonsäure** $C_{10}H_4(SO_3H)_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260° (SENHOFER, *B.* 8, 1486). — $Ba_2.C_{10}H_4S_4O_{12}$. Krystalle.

4. **Chlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_6Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus Chlornaphtalin und Vitriolöl bei 140° (ZININ, *J. pr.* 33, 36). — Butterähnliche Masse, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_6ClSO_3)_2$ (bei 150°). Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in Wasser.

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure identisch eine Chlornaphtalinsulfonsäure, welche CLÈVE (*Bl.* 26, 540) darstellte durch Austausch von NO_2 gegen Cl in der α-Nitronaphtalinsulfonsäure. CLÈVE's Säure giebt beim Behandeln mit PCl_5 γ-Dichlornaphtalin.

5. **Dichlornaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$. a. Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Kochen des Tetrachlorids der α-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali. $C_{10}H_7.SO_2Cl_5 + H_2O = C_{10}H_5Cl_2.SO_3H + 3HCl$ (WIDMANN, *B.* 12, 2231). — Lange, platte, glänzende Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid γ-Trichlornaphtalin. — Die Salze krystallisiren und lösen sich schwer in Wasser. — $Na.C_{10}H_5Cl_2.SO_3 + H_2O$. Lange, platte Säulen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. Verliert $1H_2O$ im Exsiccator. 1 Thl. des bei 100° getrockneten Salzes löst sich in 115 Thln. Wasser bei 15°. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen; löslich in 145 Thln. siedendem Wasser und in 1270 Thln. bei 14°. — $Ba.\bar{A}_2$. Aeußerst kleine und feine Nädelchen. Löslich in 1650 Thln. kalten Wassers. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blätter. — Das in kleinen Nadeln krystallisirende Bleisalz löst sich in 700 Thln. kalten Wassers. — $Ag\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol und in kochendem Eisessig (WIDMANN, *B.* 12, 2229).

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Platte Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

b. Dichlornaphtalin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Durch Zersetzen des Tetrachlorids der β-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMANN, *B.* 12, 963). —

Eine ziemlich concentrirte warme Lösung der Säure erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Die Salze sind meist schwer löslich, und manche von ihnen scheiden sich, wie die freie Säure, in gallertartigen Massen aus, die aus äußerst feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid liefert die Säure ζ-Trichlornaphtalin. — $K.C_{10}H_5Cl_2.SO_3 + 5H_2O$. Scheidet sich aus einer warmen, nicht gesättigten Lösung gallertartig ab. Löslich in 40 Thln. Wasser von 14°. Krystallisirt aus siedend heißer, concentrirter Lösung mit $2^1/_2H_2O$ und beim Eindampfen der Lösung mit $1^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 760 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nädelchen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 13H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $2^1/_2H_2O$. 1 Thl. dieses $1^1/_2H_2O$ haltenden Salzes löst sich in 450 Thln. kalten Alkohols (spec. Gew. = 0,82). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blätter; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Benzol und CS_2 (WIDMANN, *B.* 12, 961).

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Kugelförmig vereinigte, äußerst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 245°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

ZININ (*J. pr.* 33, 37) stellte durch Behandeln von (welchem?) Dichlornaphtalin mit Schwefelsäure eine Dichlornaphtalinsulfonsäure dar, deren Kalium- und Baryumsalz in kleinen Nadeln krystallisirten und sich schwer in Wasser lösten.

6. **Trichlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_4Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Trichlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 299). — Das Kaliumsalz ist eine gallertartige, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse. Es löst sich leicht in heißem Wasser und fast gar nicht in kaltem. — Das Baryumsalz ist ein gallertartiger Niederschlag, der sich in 300—400 Thln. siedenden Wassers löst.

7. **Tetrachlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_3Cl_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Tetrachlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 300). — $K.C_{10}H_3Cl_4SO_3$. Krystallinische Flocken. Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

8. **Bromnaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6Br.SO_3H$. a. α-($α_1α_2$-)Bromnaphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Auflösen von α-Bromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 298). Man sättigt die Säure mit Kali und krystallisirt das Kaliumsalz aus Alkohol um. — Breite Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid β-Dibromnaphtalin; einmal wurde aber auch ε-Dibromnaphtalin erhalten. (Es entstehen also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-$C_{10}H_7Br$ zwei Sulfonsäuren?) (JOLIN, *Bl.* 28, 516). Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali kein Bromnaphtol (MELDOLA, *B.* 12, 1964).

Salze: OTTO, *A.* 147, 184. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86—87° (JOLIN). Bei der Darstellung des Chlorids (aus dem Natriumsalz mit PCl_5) entsteht auch das isomere, in Nadeln krystallisirende und bei 115—116° schmelzende Bromid der Chlornaptalinsulfonsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2Br$ (GESSNER, *B.* 9, 1504).

Bromid $C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 114,5° (JOLIN).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190° (JOLIN), 195° (OTTO). Schwer löslich in heißem Wasser, viel leichter in heißem Alkohol.

b. Brom-α-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure mit Brom (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). — Syrup; erstarrt im Exsiccator langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Dibromnaphtalin. — $K.C_{10}H_6Br.SO_3$. Spieße. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol oder Aether). Schmelzp.: 90° (JOLIN, *Bl.* 28, 517).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (JOLIN).

c. Brom-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 62°. Löslich in Aether (Unterschied von Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und von $α_1α_2$-$C_{10}H_6Br.SO_3H$). — $K.C_{10}H_6Br.SO_3$. Kleine Täfelchen.

9. **Dibrom-β-Naphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_5Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Krystallinisch. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Tribromnaphtalin.

Chlorid $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.
Amid $C_{10}H_5Br_2.SO_2.NH_2$. Krusten. Schmelzp.: 237—238°.
Durch Behandeln von (β?) Dibromnaphtalin mit rauchender Schwefelsäure stellte LAURENT (*A.* 72, 299) eine Dibromnaphtalinsulfonsäure dar, deren Baryumsalz ein flockiger, aus mikroskopischen Krystallen gebildeter Niederschlag war.

10. **Nitronaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H$. a. α-($α_1$-$α_2$-)Nitronaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Nitronaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT). Beim Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 24, 507). — Hellgelbe, flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmeckt sehr bitter. Verliert im Exsiccator $2H_2O$. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam sofort in Schwefelsäure und Naphtylamin (CLAUS, *B.* 10, 1304).
Salze: CLÈVE. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3 + 1^1/_2H_2O$. — $Na.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hexagonale Tafeln. Löslich in 47 Thln. Wasser bei 15°. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser. — Nach SCHMIDT u. SCHAAL (*B.* 7, 1369) sollen das Ca-, Ba- und Ag-Salz mit $1H_2O$ in Warzen und das Bleisalz mit $2H_2O$ in Blättchen krystallisiren.
Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Aether. Schmelzp.: 101° (CLÈVE).
Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 113° (C.).
Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbliche, flache Prismen. Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol.
Nitro-β-Naphtalinsulfonsäuren. Beim Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure entstehen 2 (β und δ) oder 3 (?) Nitrosulfonsäuren. Man trennt sie durch Darstellung der Baryumsalze, wobei zunächst das weniger lösliche Salz der β-Säure sich abscheidet. Aus dem übrig bleibendem Gemisch der Säuren stellt man die Chloride dar und trennt diese durch Krystallisation aus Eisessig oder CS_2. Das Chlorid der δ-Säure ist weniger löslich.

b. β-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 444). Gelbe Nadeln, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Krusten, ziemlich leicht löslich. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen. Löslich in 782 Thln. Wasser von 22°. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Wenig löslich.
Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2).SO_3$. Kleine, gelbliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 114°.
Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125,5°. Giebt mit PCl_5 η-Dichlornaphtalin.
Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 180°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

c. δ-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 414). — Gelbe, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. — $Ba(C_{10}H_6NO_2.SO_3)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalze. — $Ag.\bar{A}$. Gelbe Nadeln, ziemlich löslich in heißem Wasser.
Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. Flache gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.
Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Große Prismen. Schmelzp.: 169°. Wenig löslich in CS_2 oder Essigsäure. Giebt mit PCl_5 θ-Dichlornaphtalin.
Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°.

11. **Amidonaphtalinsulfonsäuren** (Naphtalidinsulfonsäuren) $NH_2.C_{10}H_6.SO_3H$.
a. α-Naphtalidinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle α-Naphtalidin und Vitriolöl auf 180—200° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Liefert mit salpetriger Säure eine Naphtolsulfonsäure, die beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in α-Naphtol und H_2SO_4 zerfällt.
b. α($α_1$-$α_2$-)Naphtalidinsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von α-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1367; CLÈVE, *Bl.* 24, 511). — Feine Nadeln. Die Salze sind meist sehr leicht löslich; ihre Lösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. Giebt mit salpetriger Säure eine Naphtolsulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali in Dioxynaphtalin übergeht.
Salze: CLÈVE. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. —

Mg.Ā$_2$ + $8H_2O$. — Ca.Ā$_2$ + $9H_2O$. Dreieckige Tafeln. — Ba.Ā$_2$ + $6H_2O$. Kleine Prismen. — Pb.Ā$_2$ + $4H_2O$. Warzen.

c. β-Naphtalidin-β-Sulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 447). — Feine Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in rhombischen Tafeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heiſsem. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + 4H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln. — K.Ā + H_2O. Gelbe Nadeln. — Mg.Ā$_2$ + $10H_2O$. Glänzende, gelbe Rhomboëder. — Ca.Ā$_2$ + $7H_2O$. Glänzende Rhomboëder. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Gelbliche, flache Nadeln. Ziemlich wenig löslich in Wasser.

d. γ-($\alpha_1\alpha_2$-) Naphtalidinsulfonsäure, (Naphtionsäure) $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit (PIRIA, *A.* 78, 31). Beim Erwärmen von Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1368). — Kleine glänzende Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heiſsem. Kaum löslich in Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Wird von Oxydationsmitteln leicht zerstört, ohne daſs hierbei Naphtochinon entsteht. Die Lösungen der Salze zeigen eine intensive rothblaue Fluorescenz. Durch Behandeln mit HNO_2 u. s. w. kann aus dieser Säure β-$C_{10}H_6Cl_2$ dargestellt werden.

Salze: PIRIA. — $Na.C_{10}H_6(NH_2).SO_3 + 4H_2O$. Groſse monokline Prismen. Wird aus der gesättigten Lösung durch feste Alkalien gefällt. Verliert bei 80° $3\frac{1}{2}H_2O$. — K.Ā. Sehr kleine Blättchen. — Mg.Ā$_2$ + $8H_2O$. Lange Prismen. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $10H_2O$ in monoklinen Prismen. — Ca.Ā$_2$ + $8H_2O$. Groſse monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā$_2$ + $8H_2O$. Blätter (SCHMIDT, SCHAAL). — Pb.Ā$_2$ + $2H_2O$. Kleine rothe Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā + H_2O. Pulvriger Niederschlag; löst sich etwas in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. — Ag.Ā.$2NH_3$ + H_2O. Körnige Krystalle; scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung des Silbersalzes ab.

e. δ-Naphtalidin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von δ-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). — Silberglänzende Blättchen.

f. Thionaphtamsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Naphtionsäure, bei der Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin (PIRIA, *A.* 78, 54). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. (rohes) Nitronaphtalin mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Ammoniumsulfitlösung (spec. Gew. = 1,24), unter beständigem Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, damit die Lösung nie sauer wird, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Man hebt dann die obere alkoholische Schicht ab und verdunstet sie bis zur öligen Consistenz. Nach 24stündigem Stehen hat sich dann thionaphtamsaures Ammoniak abgeschieden. Die Mutterlauge von diesem Salz giebt beim Versetzen mit HCl einen Niederschlag von Naphtionsäure.

Die freie Säure existirt nicht: sie zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Naphtylamin und Schwefelsäure. Die Salze krystallisiren meist in Blättern, sind leicht löslich und ziemlich beständig in Gegenwart von freien Alkalien. Sie sind meist röthlich oder amethystblau gefärbt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $K.C_{10}H_6(NH_2)SO_3$. Groſse, perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in reinem Wasser, wenig in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali; kaum löslich in Alkohol. — Ba.Ā$_2$ + $3H_2O$. Rothe Blättchen. — $C_2H_3O_2.Pb.C_{10}H_8NSO_3$. *Bildung.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und etwas Essigsäure. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

12. **Phenyl-β-Naphtylamintrisulfonsäure** $C_{16}H_{10}N(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenyl-β-Naphtylamin mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 160). — Krystallinisch. $Ba_3(C_{16}H_{10}NS_3O_9)_2$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

13. **Phenyl-α-Naphtylamintetrasulfonsäure** $C_{16}H_9N(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 156). — $Ba_2.C_{16}H_9NS_4O_{12}$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

14. **Diazonaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. a. α-Diazonaphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit wässrigem Alkohol angerührte, α-Naphtalidinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 24, 512). — Gelbes Krystallpulver, wenig löslich. Giebt beim Kochen mit Wasser eine Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$, und mit HBr eine Bromnaphtalinsulfonsäure.

b. Diazonaphthionsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtionsäure mit salpetriger Säure (CLÈVE, *Bl.* 26, 241). — Gelbes Krystallpulver. Detonirt durch Erhitzen

oder durch einen heftigen Schlag. Giebt beim Kochen mit Wasser eine Naphtolsulfonsäure und mit Salzsäure eine Chlornaphtalinsulfonsäure, welche bei der Einwirkung von PCl_5 in β-$C_{10}H_6Cl_2$ übergeht.

15. o-**Nitrophenolazonaphthionsäure** $C_{16}H_{11}N_3SO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).N_2.C_{10}H_6(SO_3H)$. *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von Diazonaphthionsäure in eine alkalische Lösung von o-Nitrophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 243). — Die freie Säure bildet rothbraune, mikroskopische Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in Naphthionsäure und o-Nitroamidophenol. — $Na.C_{16}H_{10}N_3SO_6$. Braunes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser.

Naphtalinsulfinsäuren $C_{10}H_7.SO_2H$. Durch Eintragen von Natriumamalgam in eine heifse ätherische Lösung von α- oder β-Naphtalinsulfochlorid scheiden sich die Natriumsalze der α-, resp. β-Naphtalinsulfinsäure aus. Aus den Chloriden der Naphtalindisulfonsäuren gelingt es aber nicht, Naphtalindisulfinsäuren darzustellen (GESSNER, *B.* 9, 1500).

1. α-Naphtalinsulfinsäure. Glänzende Schüppchen, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen. Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, weit leichter in reinem; mäfsig löslich in Alkohol; schwer in Aether. Wird durch verdünnte Salzsäure bei 180° in Naphtalin und SO_2 zerlegt. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, seidenglänzende Nadeln. Löslich in 201 Thln. Wasser von 14°, und in 50 Thln. siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln, Reichlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Naphtalinsulfinsäure. Glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 105°. Nicht schwer löslich in reinem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon bei 150° in Naphtalin und SO_2. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Schüppchen; leichter in Alkohol löslich als in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glanzloses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Seidenglänzende Nadeln. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 15° und in 16 Thln. siedendem Wasser.

Chlornaphtalinsulfinsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Chlornaphtalinsulfobromid (erhalten bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Bromnaphtalinsulfonsäure) mit Natriumamalgam (GESSNER). — Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6ClSO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Schuppen, fast unlöslich in Alkohol.

Bromnaphtalin-β-Sulfinsäure $C_{10}H_6Br.SO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von β-Naphtalinsulfinsäure mit Brom (GESSNER). — Pulver. Das Baryumsalz ist ein körniges Pulver, schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Naphtylsulfone.

Dinaphtylsulfon $C_{20}H_{14}SO_2 = (C_{10}H_7)_2SO_2$. Beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen 2 isomere Dinaphtylsulfone (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 682; vrgl. BERZELIUS, *A.* 28, 39; GERICKE, *A.* 100, 216).

1. α-Dinaphtylsulfon. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang 8 Thle. vollkommen reines Naphtalin mit 3 Thln. conc. Schwefelsäure auf 180°, so lange noch Wasser entweicht, lässt dann auf 100° abkühlen und giebt 4 Thle. kochendes Wasser hinzu. Beim Erkalten erhält man 2 Schichten, von denen die untere fast reine β-Naphtalinsulfonsäure ist. Die obere Schicht wird mit Wasser destillirt, bis kein Naphtalin mehr übergeht. und dann mit CS_2 ausgekocht. Hierbei geht α-Dinaphtylsulfon in Lösung, während β-$(C_{10}H_7)_2SO_2$ zurückbleibt (STENHOUSE, GROVES). — Prismatische Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, mäfsig löslich in Aether und in heifsem Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure (?). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig aber leicht oxydirt.

2. β-Dinaphtylsulfon. Seidenartige Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 177°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, CS_2 oder kaltem Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Aether, ziemlich löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Löst sich in heifser conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Giebt mit Salpetersäure ein Nitroderivat. Verhalten gegen CrO_3 wie bei dem α-Sulfon (STENHOUSE, GROVES). — Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° β-Chlornaphtalin und β-Sulfonaphtalinchlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (CLÈVE, *Bl.* 25, 25).

Phenylnaphtylsulfone $C_{16}H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_{10}H_7$. 1. α-Phenylnaphtylsulfon. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren β-Sulfon, beim Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit P_2O_5 auf 170—190° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). Man trennt die isomeren Sulfone durch Aetheralkohol, wobei das α-Sulfon zuerst auskrystallisirt. — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100,5°.

Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Sehr leicht löslich in heifsem Benzol oder heifsem Eisessig.

α-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $C_{18}H_{17}NSO = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan, beim Erhitzen von (2 Mol.) Dimethylanilin mit α-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). — Krystalle. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in Chlormethyl, Naphtalin, H_2SO_4 und Anilin. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht α-Thionaphtol und Dimethylanilin. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure gebildet.

2. β-Phenylnaphtylsulfon. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Naphtalin und P_2O_5; beim Erhitzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° (MICHAEL, ADAIR). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Zinkstaub (CHRUSCHTSCHOW, *B.* 7, 1167); entsteht nicht beim Behandeln von $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Naphtalin und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2069). — Lange, fächerförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 115—116° (M., A.). Besitzt den Glanz des Naphtalins (das α-Sulfon ist glanzlos).

β-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit β-Naphtalinsulfochlorid (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Zink und Salzsäure Dimethylanilin und β-Thionaphtol. Verhält sich gegen Salzsäure wie das α-Sulfon und liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure ebenfalls Pentanitrodimethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure.

2. Methylnaphtaline $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7.CH_3$.

1. **α-Methylnaphtalin.** *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bromnaphtalin und Jodmethyl mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 112). Bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). — Flüssig. Siedep.: 231—232°. Spec. Gew. = 1,0287 bei 11,5°. Erstarrt nicht bei — 18°. Giebt bei längerem Kochen mit conc. Salpetersäure Isonaphtoësäure $C_{11}H_8O_2$. — Pikrat $C_{11}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, feine, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117° (CIAMICIAN).

Sulfonsäure $C_{11}H_9.SO_3H$. Bildet schlecht krystallisirte Salze (FITTIG, REMSEN). — $Ba(C_{11}H_9.SO_3)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Menaphtylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 101). — Aeufserst kaustische Flüssigkeit. Siedep.: 290—293°. Zieht sehr begierig CO_2 an. Die Salze krystallisiren sehr leicht und sind wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **β-Methylnaphtalin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (REINGRUBER, *A.* 206, 375). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch und schmilzt etwas oberhalb — 18°. Siedep.: 242—243°. Spec. Gew. = 1,0042 bei 22° (gegen Wasser von 4°). Mischbar mit absolutem Alkohol, Aether u. s. w. Verflüchtigt sich merklich mit Wasserdämpfen. Wird nicht gefällt durch alkoholische Pikrinsäurelösung. Wird von concentrirten Oxydationsmitteln völlig verbrannt.

Sulfonsäure $C_{11}H_9.SO_3H$. Syrup. — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2$. Kaum krystallinische Krusten.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{12}$.

1. **Dimethylnaphtalin** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dibromnaphtalin mit Jodmethyl und Natrium (MONO, *B.* 13, 1517). Beim Glühen von Dimethylnaphtol $(CH_3)_2.C_{10}H_5(OH)$ mit Zinkstaub (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 13, 1516). — Flüssig. Siedep.: 262—264°. — Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln, die bei 139° schmelzen.

Tribromdimethylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Krystalle. Schmilzt über 228° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

2. **Aethylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von Bromnaphtalin und Bromäthyl mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 118). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vacuum (CARNELUTTI, *B.* 13, 1671). — Flüssig. Siedep.: 251—252°; spec. Gew. = 1,0184 bei 10° (F., R.). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 257—259,5° (i. D.); aber unzersetzt bei 100° (bei 2—3 mm) (CARNELUTTI). Bleibt bei — 14° flüssig. — Das Pikrat bildet feine citronengelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen (CARNELUTTI).

Tribromäthylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127° (CARNELUTTI).

Sulfonsäure $C_{12}H_{11}.SO_3H$. Das Baryumsalz $Ba(C_{12}H_{11}SO_3)_2$ ist amorph. — $Cu\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hell-blaugrüne, kleine Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. **Guajen** $C_{12}H_{12}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Guajakharz (BÖTSCH, *M.* 1, 618) oder von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (WIESER, *M.* 1, 602) mit Zinkstaub. — Sublimirt in Blättern, die eine blaue Fluorescenz zeigen. Schmelzp.: 97—98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Wird von CrO_3 in ein Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$ übergeführt. — Liefert mit Pikrinsäure eine in feinen Nadeln krystallisirte Verbindung, die bei 123° schmilzt und in Alkohol sehr schwer löslich ist.

4. **Acenaphtenhydrür** $C_{12}H_{12}$ — s. Acenaphten $C_{12}H_{10}$.

4. **Anthracenhexahydrür** $C_{14}H_{16}$ — s. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

5. **Idryloktohydrür** $C_{15}H_{18}$ — s. Idryl $C_{15}H_{10}$.

XXXIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} lassen sich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Entziehung von Wasserstoff. Es gelingt dies, z. B. beim Benzol, schon beim bloſsen Durchleiten dieses Kohlenwasserstoffes durch ein glühendes Rohr. $2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + H_2$. Diese Bildungsweise lässt sich auch noch für die Darstellung von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ aus Aethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ verwerthen. Allgemeiner anwendbar ist indessen die Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Natrium. $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Es ist hierbei einerlei, ob das Haloïd im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. $2C_6H_4Br.CH_3 + 2Na = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$. — $2C_6H_5.CH_2Cl + 2Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2NaCl$.

Ebenso allgemein durchführbar ist die Synthese dieser Kohlenwasserstoffe durch Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und einem Haloïdsubstitutionsprodukte derselben mit Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Auch hier ist es wieder einerlei ob das Haloïd im Kerne oder in der Seitenkette sich befindet. Vermuthlich dürfte die Reaktion noch leichter erfolgen bei Anwendung von Chloraluminium; wenigstens liegen schon einige Versuche in dieser Richtung vor; z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2HCl$.

Ferner entstehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n-16}O$ (mit HJ u. s. w.): $(C_6H_5)_2.CO + H_4 = (C_6H_5)_2.CH_2 + H_2O$ — und durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit den Aldehyden $C_nH_{2n}O$. — $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Weil hier die Vereinigung unter Wasseraustritt erfolgt, so setzt man dem Gemenge von Aldehyd und Kohlenwasserstoff Vitriolöl zu. Wendet man an Stelle der Aldehyde deren Substitutionsprodukte an, so erhält man natürlich Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} sind unzersetzt flüchtig und verhalten sich im Allgemeinen den Homologen des Benzols ähnlich. Chlor und Brom z. B. bewirken Substitution im Kern oder in der Seitenkette, je nach der Temperatur bei der Reaktion. Die Substitutionsprodukte mit Haloïden in der Seitenkette verlieren leicht Haloïdsäure und gehen in wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe über.

Bei der Oxydation (durch CrO_3) wird natürlich zunächst der Wasserstoff der Seitenkette angegriffen. Es entstehen Ketone, die je nach ihrer Beständigkeit, einer weiteren Oxydation unterliegen.

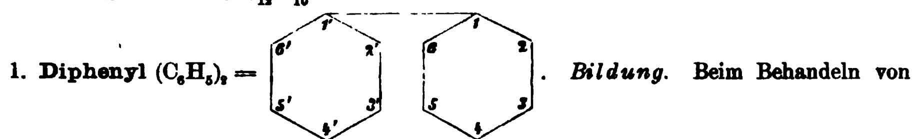
I. $(C_6H_5)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O$. — II. $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$ — III. $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O + O_3 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 2H_2O + O = 2C_6H_5.CO_2H + H_2O$.

Fehlt es an einer Seitenkette so wird der eine Benzolkern zu CO_2H verbrannt. Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ liefert bei der Oxydation nur Benzoësäure. Bemerkenswerth ist, dass die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}, welche die Amidgruppen in

beiden Kernen vertheilt enthalten, sehr leicht, infolge von molekularer Umlagerung, aus den Hydrazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen. $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. Es genügt die Hydrazoderivate mit Säuren zu erwärmen, um diese Umwandlung hervorzurufen.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$.

1. **Diphenyl** $(C_6H_5)_2$ =



. *Bildung.* Beim Behandeln von Brombenzol C_6H_5Br mit Natrium (FITTIG, *A.* 121, 363). Beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr (BERTHELOT, *Z.* 1866, 707). Beim Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240° (CHRISTOMANOS, *B.* 9, 83). Beim Ueberleiten des Dampfes von benzoësaurem Ammoniak über glühenden Baryt (BaO) (LAURENT, CHANCEL, *J.* 1849, 327); bei der Destillation von Kaliumbenzoat mit Kalikalk (CHANCEL, *J.* 1849, 326). Entsteht, neben Benzophenon, bei der Destillation von Calciumbenzoat (CHANCEL, *A.* 80, 287; BRÖNNER, *A.* 151, 50). Beim Glühen von Phtalsäureanhydrid mit Kalk (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48). (In allen diesen Fällen dürfte das Diphenyl dem zuerst gebildeten Benzol seine Entstehung verdanken). — Aus dem bei der Vergasung von Fichtenharz erhaltenem Theer stellten PELLETIER u. WALTER (*P.* 44, 81) und DUMAS (*J. pr.* 14, 214) Metanaphtalin $C_{10}H_8$ dar, das wahrscheinlich nur Diphenyl war, vielleicht gemengt mit Reten $C_{18}H_{18}$ (?). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von kochendem Benzol durch einen Kohlensäurestrom in eine hell rothglühende, in der Mitte mit Bimssteinstücken gefüllte, eiserne Röhre (LÜDDENS, *B.* 8, 870). — Man lässt langsam (alle 3 Sekunden einen Tropfen) Benzol durch eine schief gestellte, im HOFMANN'schen Gasofen zum Glühen erhitzte, eiserne Röhre tropfen (SCHULTZ, *B.* 9, 547). — Man lässt die Dämpfe von Benzol und Zinntetrachlorid durch ein hell rothglühendes Rohr streichen (SMITH, *B.* 12, 722; vgl. ARONHEIM, *B.* 9, 1898). — Große, glänzende Blätter (aus Alkohol); monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 376; vrgl. CALDERON, *J.* 1880, 372). Schmelzp.: 70,5° (FITTIG); Siedep.: 254° (i. D.) (SCHULTZ, *A.* 174, 205). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether, weniger in kaltem. Wird von verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber beim Behandeln mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig Benzoësäure. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist selbst bei 280° ohne Wirkung (SCHULTZ).

Uebersicht der Diphenylderivate: SCHULTZ, *A.* 207, 363.

Dekahydrodiphenyl (?) $C_{12}H_{20}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ (S. 1235) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 356). — Siedep.: 225°.

Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl = C_6H_4Cl.C_6H_5$. 1. o-Chlordiphenyl. *Bildung.* Entsteht, neben p-Chlordiphenyl, beim Einleiten von Chlor in, mit $SbCl_5$ versetztes, Diphenyl (KRAMERS, *A.* 189, 142). — Monokline Doppelpyramiden. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 267—268°. Sehr löslich in Ligroïn, zerfließt in Aether. Giebt bei der Oxydation (durch CrO_3 und Eisessig) o-Chlorbenzoësäure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren.

2. m-Chlordiphenyl (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-chlorbenzoësaurem Calcium mit Phenolkalium. $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 2C_6H_5OK = 2C_{12}H_9Cl + CaCO_3 + K_2CO_3$ (PFANNKUCH, *J. pr.* [2] 6, 106). — Schmelzp.: 89°.

3. p-Chlordiphenyl. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl (KRAMERS). Beim Behandeln von Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$ mit PCl_5 (SCHULTZ, *A.* 174, 209). — Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 282°. Etwas weniger löslich als o-Chlordiphenyl. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

p-Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl oder beim Durchleiten von Chlorbenzol C_6H_5Cl durch ein glühendes Rohr (KRAMERS, *A.* 189, 138 u. 145). Aus Benzidin $C_6H_4(NH_2).C_6H_4(NH_2)$ durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 463). Beim Behandeln von γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ mit PCl_5 (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — Prismen oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 148°; Siedep.: 315°. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von PCl_5 auf γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (SCHMIDT, SCHULTZ). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 179°; siedet weit über 360°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig (DÖBNER, *B.* 9, 130).

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Diphenyl,

in Gegenwart von Jod, zuletzt bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1491). Ditolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ liefert bei völligem Chloriren Perchlordiphenyl und CCl_4 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677). — Glänzende Körner (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 270°. Kaum löslich in Alkohol, Aether u. s. w., löslich in siedendem Benzol. Wird von $SbCl_5$ bei 350° nicht verändert.

Bromdiphenyle $C_{12}H_9Br = C_6H_5.C_6H_4Br$. 1. o-Bromdiphenyl. *Bildung.* Aus o-Nitrodiphenyl, durch Austausch von NO_2 gegen Br (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — Bleibt bei — 20° flüssig. Riecht nach Orangen. Siedep.: 296—298°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 o-Brombenzoësäure.

2. p-Bromdiphenyl. *Bildung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Diphenyl in CS_2 mit Brom (SCHULTZ, *A.* 174, 207). — Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 310° (i. D.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure.

p-**Dibromdiphenyl** $C_{12}H_8Br_2 = BrC_6H_4.C_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Diphenyl mit Wasser und Brom (FITTIG, *A.* 132, 204). Aus Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 463). — Ziemlich große, monokline Prismen (aus Benzol) (SHADWELL, *A.* 203, 123). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 355—360° (SCHULTZ). Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure (SCH.).

p-**Dijoddiphenyl** $C_{12}H_8J_2 = C_6H_4J.C_6H_4J$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzidin mit HNO_2 und HJ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 202°. Giebt bei der Oxydation p-Jodbenzoësäure. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heißem.

Nitrodiphenyle $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_5.C_6H_4(NO)_2$. 1. o-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 60° erwärmte Lösung von 15 g Diphenyl in 60 g Eisessig mit einem Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig. Nach längerem Stehen scheidet sich p-Nitrodiphenyl aus, während o-Nitrodiphenyl gelöst bleibt (LÜDDENS, *B.* 8, 871). — Dünne Blättchen oder dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°; siedet unzersetzt bei etwa 320° (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 352). Wird von Oxydationsmitteln entweder gar nicht angegriffen oder völlig verbrannt. Liefert beim Austausch von NO_2 gegen Br o-Bromdiphenyl und beim Behandeln mit HNO_3 o-p-Dinitrodiphenyl.

2. p-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Diphenyl mit 10 Thln. Eisessig und 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), — oder man lässt 2 Thle. sehr fein gepulvertes Diphenyl einige Tage lang mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Cew. = 1,45) stehen, fällt mit Wasser und entfernt unverändertes Diphenyl durch Destillation mit Wasser (SCHULTZ, *A.* 174, 210). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Siedep.: 340° (i. D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

PFANNKUCH, (*J. pr.* [2] 6, 106) will durch Erhitzen von Calcium-m-Nitrobenzoat mit Phenolkali ein bei 86° schmelzendes m-Nitrodiphenyl erhalten haben. SCHULTZ beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung eines bei 157° schmelzenden Körpers.

Dinitrodiphenyle $C_{12}H_8N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$. 1. p-p-Dinitrodiphenyl ($NO_2 : NO_2 = 4 : 4'$). *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodiphenyl, beim Nitriren von Diphenyl (FITTIG, *A.* 124, 276). — *Darstellung.* Man übergießt 3 Thle. Diphenyl mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 1 Thl. Vitriolöl und kocht kurze Zeit, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist. Man fällt mit Wasser und entfernt durch Auskochen mit Alkohol das leichter lösliche Isodinitrodiphenyl (SCHULTZ, *A.* 174, 221). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heißem. Bleibt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure unverändert. Geht durch Reduktion in Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ über.

2. o-Nitro-p-Nitrodiphenyl (Isodinitrodiphenyl) ($NO_2 : NO_2 = 2 : 4'$). *Darstellung.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des p-p-Dinitrodiphenyls erhalten (FITTIG). — Lange monokline Spieße (FOCK, *A.* 207, 350). Schmelzp.: 93,5°. Sehr leicht löslich in heißem Weingeist. Kann durch Reduktion u. s. w. in p-Brom-o-Nitrodiphenyl umgewandelt werden.

Tetranitrodiphenyl $C_{12}H_6(NO_2)_4$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diphenyl mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (LOSANITSCH, *B.* 4, 405). — Amorph. Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Dichlordinitrodiphenyl $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dichlordiphenyl mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 340). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Benzol.

Bromnitrodiphenyle $C_{12}H_8Br(NO_2) = C_6H_4Br_2.C_6H_4(NO_2)$. 1. p-Brom-p-Nitrodi-

phenyl. *Bildung.* Beim Kochen von p-Bromdiphenyl mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Aus Amidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 218). — Lange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 173°. Verflüchtigt sich fast unzersetzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem, leichter in Toluol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure.

2. Isobromnitrodiphenyl ($Br:NO_2 = 4:2$[1]). *Bildung.* Entsteht, neben p-Brom-Nitrodiphenyl, und bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung dieses Körpers. Bildet sich auch aus Isoamidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 220; 207, 351). — Krystalle. Schmelzp.: 65°. Destillirt bei etwa 360° unzersetzt. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure p-Brombenzoësäure.

Dibromdinitrodiphenyl $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibromdiphenyl mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 132, 206). — Haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148° (SCHULTZ, *A.* 174, 219). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol. Wird von CrO_3, in essigsaurer Lösung, nicht angegriffen.

Amidodiphenyle $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.C_6H_4(NH_2)$. 1. o-Amidodiphenyl. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Eisessig (LÜDDENS, *B.* 8, 872). — Schmelzp.: 44—45°.

2. p-Amidodiphenyl (Xenylamin). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrodiphenyl (OSTEN, *B.* 7, 170; SCHULTZ, *A.* 174, 212). Findet sich in den hochsiedenden Rückständen von der Fabrikation des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 344). — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 48—49° (O.); Siedep.: 322° (H.) Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: HOFMANN; OSTEN. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Kleine Blättchen oder Nadeln; — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen, wird nach dem Trocknen graugelb. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{11}N.HNO_3$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{12}H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alhohol und Aether.

Diäthylamidodiphenyl $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei enthaltendem Behandeln von p-Amidodiphenyl mit Jodäthyl und Silberoxyd (HOFMANN). — Lange Nadeln. Schmilzt unter 100°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Reagirt neutral. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{16}H_{19}N.HBr$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{19}N.HJ$. Tafeln.

Methyldiäthylamidodiphenyljodür $C_{17}H_{22}NJ = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Diäthylamidodiphenyl und Jodmethyl (HOFMANN). — Wird nur durch Silberoxyd zerlegt. Die freie Base reagirt stark alkalisch. — $(C_{17}H_{22}N.Cl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Formylamidodiphenyl $C_{13}H_{11}NO = C_{12}H_9.NH(CHO)$. *Darstellung.* Aus p-Amidodiphenyl und Ameisensäureäthylester bei 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1967). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Acetylamidodiphenyl $C_{14}H_{13}NO = C_{12}H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkohol (OSTEN).

Phenylphenylenglycin $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen von (2 Mol.) p-Amidodiphenyl mit (1 Mol) Chloressigsäure und Aether und Kochen des gebildeten Salzes mit Wasser (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1966). — Blättchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heißem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{12}H_9.NH.C_2H_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und p-Amidodiphenyl (ZIMMERMANN). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 95°.

Diphenylurethan $C_{15}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Amidodiphenyl und Chlorameisenester (ZIMMERMANN). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 110°.

Diphenylisocyanat $C_{13}H_9NO = C_{12}H_9.N.CO$. *Darstellung.* Durch Destillation von Diphenylurethan mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Kleine Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether.

Didiphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS(NH.C_{12}H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von p-Amidodiphenyl mit CS_2 und absolutem Alkohol (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1963). — Blättchen. Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Lösungsmitteln.

Diphenylsenföl $C_{13}H_9NS = C_{12}H_9.N.CS$. *Darstellung.* Durch Destillation von

Didiphenylthioharnstoff mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Riecht nach Senföl. Sehr leicht löslich in Aether.

Benzoylamidodiphenyl $C_{19}H_{15}NO = C_{12}H_9.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 226° (LÜDDENS, *B.* 8, 872); 230° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1968). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem, etwas leichter in heißem Eisessig.

Chlor-o-Amidodiphenyl $C_{12}H_8Cl.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandelm von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (LÜDDENS). — Lange Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 48°. Wenig löslich in Wasser; zerfließt in Alkohol und Aether.

Nitroamidodiphenyle $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.NH_2$. 1. p-Nitro-p-Amidodiphenyl. *Bildung.* Beim Behandeln von p-p-Dinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (FITTIG, *A.* 124, 278). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (SCHULTZ, *A.* 174, 222). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Verbindet sich nur schwer mit Säuren. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) p-Nitrobenzoësäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht p-Brom-p-Nitrodiphenyl. — $C_{12}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F.).

2. Isonitroamidodiphenyl ($NH_2 : NO_2 = 4 : 2$[1]). *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (SCHULTZ, *A.* 174, 225). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 1 Thl. Isodinitrodiphenyl, 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelammonium (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 350). — Kurze, monokline, rothe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kann (durch Behandeln mit HNO_2 und HBr) in Isobromnitrodiphenyl umgewandelt werden. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze (Unterschied von p-Nitroamidodiphenyl). — $C_{12}H_{10}N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln.

Benzoylnitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_8(NO_2).NHC_7H_5O$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 70° erwärmte Lösung von 1 Thl. Benzoyl-p-Amidodiphenyl $C_{12}H_9.NH(C_7H_5O)$ in 40 Thln. Eisessig mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und rauchender Salpetersäure (LÜDDENS, *B.* 8, 873). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 142—143°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Eisessig eine Amidinbase $C_6H_5.C.N_2H.C_{12}H_8$, die aus Alkohol in dünnen Blättchen krystallisirt und bei 197—198° schmilzt.

Benzoyldinitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_{12}H_7(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoyl-p-Amidodiphenyl mit überschüssiger Salpetersäure (LÜDDENS). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°.

Diamidodiphenyle $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_4(NH_2).C_6H_4.NH_2$. 1. p-Diamidodiphenyl (Benzidin) ($NH_2 : NH_2 = 4 : 4$[1]). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol. $C_6H_5NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ (ZININ, *J. pr.* 36, 93; HOFMANN, *J.* 1863, 424). Beim Erhitzen von Azobenzol mit 4 Thln. conc. Salzsäure auf 115° (ZININ, *A.* 137, 376; oder beim bloßen Aufkochen mit HBr oder HJ (WERIGO, *A.* 165, 202). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit HJ (SENDZIUK, *Z.* 1870, 267). Beim Behandeln von Azobenzol oder Azoxybenzol mit Alkohol und schwefliger Säure entsteht sofort schwefelsaures Benzidin (ZININ, *A.* 85, 328). — *Darstellung.* Man behandelt p-Dinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. — Man versetzt die Lösung von 70 g Azobenzol in heißem Alkohol allmählich mit einer Lösung von 35 g Zinn in conc. Salzsäure, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verd. Schwefelsäure. Hierdurch wird Benzidinsulfat gefällt, während das isomere δ-Diamidodiphenyl in Lösung geht. Das Benzidinsulfat wird mit NH_3 zerlegt und das freie Benzidin aus Wasser umkrystallisirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330).

Große glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 122° (WALD, *B.* 10, 139). Siedet weit oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure viel Chinon. Versetzt man eine Lösung von Benzidin in CS_2 mit ganz verdünntem Bromwasser, so färbt sich das Bromwasser intensiv blau, dann intensiv grün, und durch mehr Bromwasser wird dann die wässrige Schicht farblos, während der Schwefelkohlenstoff sich tief dunkelroth färbt. (Empfindliche Reaktion.) Lässt man Brom auf eine Lösung von Benzidin in viel Salzsäure oder HBr einwirken, so entsteht Tetrabrombenzidin (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 82). Chlor- und Jodwasser wirken wie Bromwasser; mit Chlorwasser erhält man schließlich ein rothes Pulver $C_{12}H_7Cl_3N_2O$, das sich nicht in Wasser, aber in Aether, heißem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol löst und beim Erhitzen verpufft (CLAUS, RISLER). Geht beim Erhitzen mit salpetriger Säure in Azobenzol über (NOBLE, *A.* 98, 255). Beim Behandeln des salpetersauren Salzes mit salpetriger Säure entsteht ein Diazoderivat. — Zweisäurige Base. Verbindet sich direkt mit Cyan, mit Aldehyden u. s. w.

Salze: ZININ. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$. Dünne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser

und noch leichter in Alkohol. Zerfällt durch viel Wasser in HCl und das basische Salz $C_{12}H_{12}N_2$.HCl, das in langen Nadeln krystallisirt und sich schwer in Wasser, aber leicht in verdünnter Salzsäure löst (SCHMIDT, SCHULTZ). — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Glänzende kleine Schuppen, fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_{12}H_{12}N_2(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Benzidin und längeren Stehen der Lösung (WITTENSTEIN, *B.* 3, 723). — Amorphes rothes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Ligroïn. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Benzidin und Oxalsäure.

m-**Dichlorbenzidin** $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = Cl.C_6H_3(NH_2).C_6H_3Cl(NH_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorhydrazobenzol (erhalten durch Reduktion von m-$C_6H_4Cl.NO_2$) mit Salzsäure (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625). — Kleine, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl$. Kleine Blättchen; ziemlich löslich in Wasser. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen.

m-**Dibrombenzidin** $C_{12}H_{10}Br_2N_2 = Br.C_6H_3(NH_2).C_6H_3Br(NH_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydrazobenzol (dargestellt aus m-$C_6H_4Br.NO_2$) mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* 9, 1407). — Rhombische Kryställchen. Schmelzp.: 151,5—152°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether, Benzol, schwer in CS_2. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2$.2HCl. Schuppen. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl.PtCl_4$.

Ein isomeres Dibrombenzidin $C_{12}H_{10}Br_2N_2$ wird bei der Reduktion von Dibromdinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure erhalten (FITTIG, *A.* 132, 207). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 89°. Schwache Base. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2$.2HCl. Kleine Prismen. Scheidet, mit Wasser in Berührung, freies Dibrombenzidin ab.

Tetrabrombenzidin $C_{12}H_8Br_4N_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von 1 Thl. Benzidin in 25 Thle. Bromwasserstoffsäure ein (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 86). — Sublimirt in feinen glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 284—286°. Unlöslich in Wasser und Säuren; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Dinitrobenzidin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *Bildung.* Durch Kochen von Dinitroacetbenzidin mit conc. Kalilauge (STRAKOSCH, *B.* 5, 237). — Hellrothe mikroskopische Krystalle. Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in siedendem Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wieder in Benzidin über. — $C_{12}H_{10}N_4O_4$.HCl. Dunkelgelbe Blättchen. Verliert beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Wasser alle Salzsäure.

Diäthylbenzidin $C_{16}H_{20}N_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzidin mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° (P. HOFMANN, *A.* 115, 365). — Die freie Base ähnelt dem Benzidin. Sie schmilzt bei 65°.

$C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch; schwer löslich.

Teträthylbenzidin $C_{20}H_{28}N_2 = C_{12}H_8[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diäthylbenzidin mit Jodäthyl (P. HOFMANN). — Aehnelt dem Benzidin. Schmelzp.: 85°. Verbindet sich nur sehr langsam mit Jodäthyl, sehr leicht mit Jodmethyl.

$C_{20}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dimethylteträthylbenzidinjodid $C_{22}H_{34}N_2J_2 = C_{12}H_8N_2(CH_3)_2(C_2H_5)_4J_2$. *Bildung.* Aus Teträthylbenzidin und Jodmethyl (HOFMANN). — Lange Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht in siedendem Wasser. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Mit Silberoxyd entsteht die stark alkalische, freie Base. — $C_{22}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. Fast unlöslich in Wasser; krystallisirt aus kochender, concentrirter Salzsäure in Nadeln.

Dinitrophenylbenzidin $C_{18}H_{14}N_4O_4 = NH_2.C_{12}H_8.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Benzidin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (WILLGERODT, *B.* 9, 981). Lange, bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Leicht löslich in heifsem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Didinitrophenylbenzidin $C_{24}H_{16}N_6O_8 = C_{12}H_8[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Aus Benzidin, (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol bei 100—150° (WILLGERODT). — Gelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich mit violetter Farbe in Vitriolöl.

Acetbenzidin $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_{12}H_8.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diacetbenzidin, bei längerem Kochen von 50 g Benzidin mit 500 cm Eisessig (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 332). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen, amorphen oder gelatinösen Verbindungen.

Diacetbenzidin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Acetbenzidin (STRAKOSCH, *B.* 5, 236). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Schmelzp.: 317° (SCHMIDT, SCHULTZ). Sublimirt nicht unzersetzt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrodiacetbenzidin $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_{12}H_6(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Diacetbenzidin in kalter, rauchender Salpetersäure (STRAKOSCH). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Oxalylbenzidin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{12}H_8.N_2H_2(C_2O_2)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von oxalsaurem Benzidin auf 200—210° (BORODIN, *J.* 1860, 356). — Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Oxalsäure und Benzidin.

Benzidin und **Harnstoff** verbinden sich bei 100—120°, unter Entwickelung von NH_3, zu einem Körper $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 2CH_4N_2O - 2NH_3$ (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Derselbe ist krystallinisch und unlöslich.

Sulfocarbobenzidin $C_{13}H_{10}N_2S = C_{12}H_8.N_2H_2(CS)$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzidin mit CS_2 und Alkohol (BORODIN). — Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unzersetzt löslich in Vitriolöl. Giebt mit HCl oder P_2O_5 kein Senföl. — STRAKOSCH (*B.* 5, 240) erhielt, neben Sulfocarbobenzidin, einen isomeren, in heifsem Alkohol löslichen, mikrokrystallinischen Körper.

Benzidinallylsenföl $C_{20}H_{22}N_4S_2 = C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen Nadeln (SCHIFF, *B.* 11, 833).

Phtalsäureanhydrid und **Benzidin** verbinden sich bei 110—120°, unter Wasseraustritt, zu einer krystallisirten Verbindung (SCHIFF).

Benzidin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 11, 832). **Diäthylidenbenzidin** $C_{16}H_{16}N_2 = C_{12}H_8(N.C_2H_4)_2$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und Benzidin. — Schwer lösliches Krystallmehl. — $(C_{16}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Oenanthylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_{14})_2$ (?). Schmelzp.: 113—115°. Sehr löslich in Benzol und Aether.

Furfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 1 Thl. Benzidin in 50 Thln. Alkohol 12 Stunden lang stehen (SCHIFF, *A.* 201, 361). — Kleine hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, reichlich in Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salzen, deren Lösung karmoisinroth ist. — $C_{12}H_{12}N_2.2C_5H_4O_2.2HCl$ (?). Kupferglänzende Blättchen. — $C_{22}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (?). Gelbes Krystallpulver etwas löslich in Alkohol.

Mit **Glyoxal** verbindet sich Benzidin ohne Wasseraustritt. Die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_2$ bildet ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösliches, gelbliches Krystallmehl. Sie löst sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe (SCHIFF, *B.* 11, 833).

Benzylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Benzidin (SCHIFF). — Grofse silberglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 231—232°.

2. Diphenylin, β-Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2(NH_2 : NH_2 = 2 : 4')$. Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *B.* 9, 548). Entsteht, neben Benzidin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Azobenzol mit Zinn und Salzsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330, 354). — *Darstellung.* Siehe Benzidin (S. 1232). Das Filtrat vom Benzidinsulfat fällt man mit Natron und schüttelt mit Aether. Man destillirt den Aether ab und fraktionnirt den Rückstand, wobei zunächst Anilin übergeht. — Man behandelt Isoamidonitrodiphenyl mit Zinnchlorür. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45°; destillirt unzersetzt bei 363°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit Diphenyl und beim Behandeln mit wässriger salpetriger Säure δ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (Schmelzp.: 161°). Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Blättchen; — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$ (?). Aeufserst leicht löslich in Wasser; giebt mit $PtCl_4$, selbst nach Zusatz von Alkohol und Aether, keinen Niederschlag. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$ Prismen; in Wasser überaus leicht löslich (Unterschied von Benzidin). Giebt beim vorsichtigen Versetzen mit Alkali einen Niederschlag von basischem Salz $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$, der sich in Wasser ziemlich leicht und sehr leicht in Säuren löst.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_{10}.N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylin mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ). — Krystalle. Schmelzp.: 20[illegible]

Diphenylimid (Carbazol) $C_{12}H_9N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$. *Vorkommen.* Findet sich in den bei 320—360° übergehenden Antheilen des Rohanthracens (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 343). — *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch ein glühendes Rohr. $NH(C_6H_5)_2 = C_{12}H_9N + H_2$. — $2C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_9N + NH_3 + H_2$ (GRAEBE, *A.* 167, 125). Bei der Synthese des Carbazols aus Diphenylamin wird nur wenig Wasserstoff frei, da derselbe sekundär auf Diphenylamin einwirkt und Benzol, NH_3 und Anilin erzeugt (GRAEBE, *A.* 174, 180). — *Darstellung.* Man wäscht Rohanthracen mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zieht es dann kalt mit Essigäther aus.

wobei Carbazol in Lösung geht. Man verdunstet den Essigäther, wäscht den Rückstand mit CS_2, löst ihn in Toluol und fügt Pikrinsäure hinzu. Das ausgeschiedene pikrinsaure Carbazol zerlegt man mit NH_3 und krystallisirt das freie Carbazol aus Toluol oder Alkohol um (ZEIDLER, *A.* 191, 297). — Man destillirt Rohanthracen über Aetzkali, wobei Carbazolkalium zurück bleibt, das schon beim Waschen mit Wasser freies Carbazol hinterlässt (GRAEBE, *A.* 202, 21). —

Glänzende Blättchen und Tafeln. Schmelzp.: 238°; Siedep.: 338° (cor. 351,5°) (G., G.). Dampfdichte = 5,86 (ber. = 5,85). Sublimirt leicht. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, wiel leichter in der Hitze. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 14° 0,92 Thle. und bei Siedehitze 3,88 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Thle. und bei 100° 5,46 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). — Sehr beständig. Destillirt unverändert über glühenden Zinkstaub. Concentrirte Salzsäure und alkoholisches Kali sind bei 300° ohne Wirkung. Von Reduktionsmitteln wirkt nur das Gemenge von Jodwasserstoff und Phosphor ein und erzeugt den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali, aber beim Glühen mit Kalikalk wird NH_3 gebildet. Giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl eine Disulfonsäure. Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht ein blauer Körper $C_{13}H_9NO$.

Carbazol löst sich in Vitriolöl mit gelber bis braungelber Farbe. Fügt man der Lösung eine Spur Salpetersäure hinzu, so nimmt sie eine intensiv grüne Färbung an.

Carbazokalium $C_{12}H_8N.K$ entsteht beim Erhitzen von Carbazol mit Aetzkali auf 220—240°. — Zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Gasentwickelung. — Pikrinsaures Carbazol $C_{12}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Carbazol und 1½ Thl. Pikrinsäure in Toluol (GRAEBE, GLASER). — Große rothe Säulen. Schmelzp.: 182°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol oder absolutem Alkohol, ziemlich reichlich in der Wärme. Wird durch viel Alkohol zerlegt. Wird durch Wasser und Alkalien leicht gespalten.

Trichlorcarbazol $C_{12}H_6Cl_3N$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Carbazol (GRAEBE, *A*, 202, 27). — Lange grünliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit hellgrüner Farbe, die auf Zutatz von etwas Salpetersäure smaragdgrün wird. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. — Giebt ein in rothen Nadeln (aus Benzol) krystallisirendes, sehr unbeständiges Pikrat, das bei 100° schmilzt.

Hexachlorcarbazol $C_{12}H_3Cl_6N$. *Darstellung.* Bei anhaltendem Durchleiten von Chlor durch eine eisessigsaure Lösung von Carbazol (GRAEBE). — Lange gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Schwer löslich in kaltem Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe.

Oktochlorcarbazol $C_{12}HCl_8N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hexachlorcarbazol mit $SbCl_5$ (GRAEBE). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 275°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol, leicht löslich in siedendem Benzol. Unlöslich in Vitriolöl. Wird von Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Geht beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 160° in Perchlorbenzol C_6Cl_6 über.

Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Carbazol mit 20 Thln. Aether und 20 Thln. Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) und trägt allmählich 3 Thle. festes Kaliumnitrit ein. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (ZEIDLER, *A.* 191, 305). — Zolllange, goldglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 82°. Reichlich löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$; sehr leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol. Zersetzt sich fast gar nicht beim Kochen mit Wasser, geht aber beim Kochen mit Alkohol und Säure sofort in Carbazol über. Reduktionsmittel (Zinkstaub, Natriumamalgam u. s. w.) bewirken ebenfalls nur Bildung von Carbazol.

Tetranitrocarbazol $C_{12}H_5N_5O_8 = C_{12}H_5(NO_2)_4N$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. Carbazol in 30 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) ein und erwärmt zuletzt im Wasserbade (GRAEBE). — Feine citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verhält sich wie eine Säure. — $K.C_{12}H_4N_5O_8$. Rothbraun. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Säuren leicht zersetzt.

Methylcarbazol $C_{13}H_{11}N = C_{12}H_8N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kaliumcarbazol mit Jodmethyl auf 170—190° (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 23). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Giebt mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure dieselbe Farbenreaktion wie Carbazol. — Pikrat $C_{13}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Reichlich löslich in Alkohol.

Aethylcarbazol $C_{14}H_{13}N = C_{12}H_8N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Kaliumcarbazol und

Jodäthyl (GRAEBE, BEHAGHEL). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylcarbazol $C_{14}H_{11}NO = C_{12}H_8N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt Carbazol mit Essigsäureanhydrid auf 250° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 351). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 69°. Destillirt nicht unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in salpetersäurehaltigem Vitriolöl ohne Grünfärbung. (Unterschied von Carbazol). — Giebt mit Pikrinsäure eine gelblich-rothe Verbindung.

Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Carbazolin. $C_{12}H_{15}N.HCl = C_{12}H_{13}N + HCl + H_2$ (GRAEBE, GLASER). — *Darstellung.* Man löst Carbazolin in CS_2, sättigt die Lösung mit Salzsäuregas, destillirt den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang am Kühler auf 300°. Die Masse wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt und der Niederschlag aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 120°; Siedep.: 325—330°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor sehr leicht in Carbazolin über. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch Wasser zerlegt.

Carbazolin $C_{12}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang je 6 g Carbazol mit 2 g rothem Phosphor und 7—8 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 220—240°, kocht dann den Röhreninhalt mit Wasser aus und fällt die Lösung mit Natron. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE, GLASER). — Lange, seideglänzende, flache Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 296—297° (i. D.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° in NH_3 und einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{2?}$. — Schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren zu sehr leicht löslichen Salzen. Verbindet sich nicht mit Essigsäure oder Pikrinsäure. Das salzsaure Salz zerfällt bei 250—300° in Wasserstoff, HCl und Hydrocarbazol. — $C_{12}H_{15}N.HCl$. Lässt sich nur durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Carbazolin in Krystallen erhalten. — Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig in absolutem Aether und CS_2 (GRAEBE, GLASER). — $C_{12}H_{15}N.HBr$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{12}H_{15}N.HJ$. Grofse Tafeln.

Aethylcarbazolin $C_{14}H_{19}N = C_{12}H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Carbazolin mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 25). — $C_{14}H_{19}N.HJ$. Scheidet sich aus wässriger Lösung als ein Oel ab, das sich nach längerem Stehen in grofse dike Tafeln umwandelt. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Acetylcarbazolin $C_{14}H_{17}NO = C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Carbazolin mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° (GRAEBE, BEHAGHEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Kaum löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Carbonylcarbazol (Anhydrid der o-Amidophenylbenzoësäure) $C_{13}H_9NO = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.NH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei raschem Schmelzen von je 5—10 g Carbazol mit der 10—12fachen Menge Oxalsäure über freiem Feuer. $C_{12}H_9N + C_2H_2O_4 = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$ (SUIDA, *B.* 12, 1403). Die Schmelze wird mit heifsem Wasser und Benzol ausgezogen und der Rückstand in heifsem Alkohol gelöst. — Blauviolette, mikroskopische Krystallaggregate. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn; ziemlich leicht löslich, mit intensiv blauvioletter Farbe, in Alkohol und Eisessig. Löst sich unzersetzt mit blauer Farbe in Vitriolöl. Löst sich in Kalilauge zur farblosen Flüssigkeit, dabei offenbar in die Säure $C_{13}H_{11}NO_2$ übergehend; aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder blaues Carbonylcarbazol. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Brom und Salpetersäure wirken substituirend, erzeugen aber offenbar Derivate der o-Amidophenylbenzoësäure. Giebt ein Platindoppelsalz. — $K.C_{13}H_{10}NO_2$. Wird aus der mit alkoholischem Kali versetzten, alkoholischen Lösung von Carbonylcarbazol durch Wasser als gelblicher, amorpher Niederschlag gefällt. Sehr unbeständig. Scheidet leicht freies Carbonylcarbazol ab.

Acetylcarbonylcarbazol $C_{15}H_{11}NO = C_{13}H_8(C_2H_3O)N$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Carbonylcarbazol mit Essigsäureanhydrid. — Grau. Unlöslich.

Tribrom-o-Amidophenylbenzoësäure (?) $C_{13}H_8Br_3NO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Carbonylcarbazol. — Blau; unlöslich.

Dinitro-o-Amidophenylbenzoësäure $C_{13}H_9(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tetranitroderivat, beim Erwärmen von Carbonylcarbazol mit Salpetersäure (spec. Gew. =

1,45). Aus dem Gemenge der beiden Nitrokörper wird durch Alkohol oder Eisessig das Tetranitroderivat ausgezogen. — Braungelbe Flocken. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich schwer, aber vollständig, in alkoholischer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Tetranitro-o-Amidophenylbenzoësäure $C_{13}H_7(NO_2)_4O_2$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

Azoderivate des Diphenyls.

p-Azoxydiphenyl $C_{24}H_{18}N_2O = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Nitrodiphenyl mit alkoholischem Kali (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1960). — Kleine, gelbliche, glänzende Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

p-Dinitroazoxydiphenyl $C_{24}H_{16}N_4O_5 = (NO_2)C_{12}H_8.N_2O.C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in warmem Alkohol suspendirtem, p-Dinitrodiphenyl mit Natriumamalgam (WALD, *B.* 10, 138). Das Produkt wird mit Alkohol, Aether und Chloroform gewaschen und aus Anilin umkrystallisirt. — Ziegelrothes Krystallpulver; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kochendem Anilin. Schmelzp.: 255°; löst sich mit tiefrother Farbe in Vitriolöl. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit alkoholischem Schwefelammonium in Benzidin über.

p-Azodiphenyl $C_{24}H_{18}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von Hydrazodiphenyl mit einer heißen, alkoholischen Lösung von Eisenchlorid (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1962). — Orangerothe Plättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 249—250°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether.

Isodinitroazodiphenyl (?) $C_{24}H_{16}N_4O_4 = (NO_2)C_{12}H_8.N_2.C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit Alkohol und Natriumamalgam (WALD, *B.* 10, 139). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe.

p-Hydrazodiphenyl $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.NH)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von p-Azoxydiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1961). — Kleine atlasglänzende Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280°.

Tetrazodiphenylnitrat $C_{12}H_8N_2.N_2.(NO_3)_2$ entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Benzidin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 461). — Gelblichweiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Salpetersäure und γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$. — $C_{12}H_8N_4Cl_2.PtCl_4$ (GRIESS, *J.* 1864, 436). Gelbe Blättchen. Giebt beim Glühen mit Soda p-Dichlordiphenyl. — Perbromid $C_{12}H_8N_4Br_6$. Orangegelbe Krystalle. Giebt beim Kochen mit Alkohol p-Dibromdiphenyl. — Sulfat $(C_{12}H_8N_4.SO_4)_2.H_2SO_4$. Weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser; kaum löslich in starkem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff, H_2SO_4 und Diphenyl. Giebt beim Erwärmen Diphenoltri- und -tetrasulfonsäure: $C_{12}H_5(OH)_2(SO_3H)_3$ und $C_{12}H_4(OH)_2(SO_3H)_4$.

Tetrazodiphenylimid $C_{12}H_8N_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrazodiphenylperbromid mit Ammoniak: $C_{12}H_8N_4Br_6 + 8NH_3 = C_{12}H_8N_6 + 6NH_4Br$ (GRIESS, *J.* 1864, 436). — Gelbliche, explosive Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether.

Tetrazodiphenylamidobenzol $C_{24}H_{20}N_6 = C_{12}H_8.N_4(NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Tetrazodiphenylnitrat und Anilin (GRIESS). — Lanzettförmige Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyldihydrazin. E. FISCHER (*B.* 9, 891) hat diphenyldihydrazinsulfonsaures Kalium $C_{12}H_8(N_2H_2.SO_3K)_2 + 2H_2O$ und daraus das salzsaure Salz $C_{12}H_8(N_2H_3.HCl)_2$ dargestellt.

Sulfonsäuren des Diphenyls.

Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9(SO_3H)$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Diphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis die obere Schicht verschwunden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz der Monosulfonsäure aus, während alle Diphenyldisulfonsäure gelöst bleibt (LATSCHINOW, *Ж* 5, 50). — Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen in Diphenyl und disulfonsaures Salz: $2C_{12}H_9.SO_3K = C_{12}H_{10} + C_{12}H_8(SO_3K)_2$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die Salze lösen sich schwer in Wasser und in absolutem Alkohol, aber auffallender Weise leichter in Alkohol von 40%. — $K.C_{12}H_9SO_3 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leichter in Alkohol von 40% (L.). — $Ca.\bar{A}_2$. Kann durch Fällung erhalten werden. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, dünnen Blättchen (E., L.). — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser (E., L.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hell-

grüne Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, viel leichter in Alkohol (von 40 %) (L.). — Das Silbersalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_9.SO_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in verdünntem Alkohol u. s. w., leicht löslich in Benzol.

Chlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$. Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 115° (GABRIEL, DEUTSCH). Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{12}H_9.SO_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (GABRIEL, DEUTSCH). — Kugelige Aggregate feiner Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 227—230°. Leicht löslich in Aether und CS_2, fast gar nicht in Wasser und Benzol.

Cyanid $C_{12}H_9.SO_2.CN$(?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

p-Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ = p-$SO_3H.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diphenyl in überschüssiger, heifser Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 132, 209). Das Kaliumsalz der Diphenylmonosulfonsäure (s. d.) geht beim Erhitzen in das Salz der Disulfonsäure über (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die freie Säure erstarrt im Exsiccator zu langen, prismatischen Krystallen. Schmelzp.: 72,5°. Zerfliefst an der Luft. Die Salze sind sehr beständig. Das Kaliumsalz zersetzt sich erst bei Rothgluth. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ über. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Diphenyldisulfonsäure mit Natriumamalgam werden Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyl erhalten (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

$K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Lange Säulen. In kaltem Wasser schwerer löslich als Kaliumsulfat. Kann daher unmittelbar aus der rohen Säure durch Sättigen mit K_2CO_3 dargestellt werden. Unlöslich in Alkohol. Aus einer viel freie Diphenyldisulfonsäure enthaltenden Lösung erhielt FITTIG grofse rhomboëdrische Krystalle des Salzes $K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2H_2O$. — Ca.Ā. Das Kaliumsalz giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösungen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich ist. (Charakteristisch) (FITTIG). — Ba.Ā. *Darstellung.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren. — Das krystallinische Bleisalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren.

Chlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 203°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

Amid $C_{12}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in CS_2 und Aether (GABRIEL, DEUTSCH).

p-Nitrodiphenyl-p-Sulfonsäure $NO_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Durch Auflösen von p-Nitrodiphenyl in 2 Thln. warmem Vitriolöl oder bequemer durch Auflösen von Diphenyl-p-Sulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ in rauchender Salpetersäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1408). — $Na.C_{12}H_8NSO_5$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, rhomboëderartige Krystalle.

Aethylester $C_2H_5.C_{12}H_8NSO_5$. Schmelzp.: 168—169°.

Chlorid $C_{12}H_8NSO_4.Cl$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°.

Amid $C_{12}H_8NSO_4.NH_2$. Schmelzp: 228°.

Nitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$. Das Chlorid $C_{12}H_7(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Auflösen von (1 Thl.) Diphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ in (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Thln. Vitriolöl und Erwärmen auf höchstens 60° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 130—131°.

Dinitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Das Chlorid $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Digeriren von 1 Thle. Diphenyldisulfochlorid mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl bei 90—95° (GABRIEL, DAMBERGIS).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 166°.

Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2SO_3$ = $NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2)(SO_3H)$ = $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Uebersättigen einer ammoniakalischen Lösung von Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_3$ mit H_2S, Concentriren der Lösung und Fällen mit Salzsäure (GRIESS, *A.* 154, 213). — Fahlgelbe Nadeln oder schmale Blättchen (aus heifsem Wasser). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, etwas leichter in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit freien Alkalien in Benzidin und Schwefelsäure. — $Ba(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Weil die Azobenzolsulfonsäure, aus welcher diese Benzidinsulfonsäure entsteht, ein p-Derivat ist, diese aber meist keiner molekularen Umwandlung unterliegen, so ist die

vorliegende Säure wohl als Hydrazobenzolsulfonsäure anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.* 207, 313).

Benzidindisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 = (NH_2)_2.C_{12}H_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Benzidin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170°, neben einer kleinen Menge einer isomeren (?) Säure (GRIESS, *B.* 14, 300). — Sehr kleine Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt Tetrazodiphenyldisulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 5H_2O$. Dünne, glänzende Blättchen. Wird das auf 150° erhitzte Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so verwandelt es sich in kurze, dicke Nadeln, die nur $2H_2O$ enthalten. — Wahrscheinlich ist die Seite 982 beschriebene Hydrazobenzoldisulfonsäure, wegen ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure, als Benzidindisulfonsäure anzusprechen.

Diphenylsulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid $(C_{12}H_9)_2S$ (dargestellt aus Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9[SO_3H]$) mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer Lösung (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 387). — Blättchen. Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Aether.

Derselbe Körper scheint beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylsulfochlorid und Diphenyl mit Chloraluminium zu entstehen.

Trisulfondiphenylstickoxyd $C_{36}H_{27}NS_3O_7 = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylmonosulfonsäure, beim Kochen von Diphenylsulfinsäure mit verd. Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Diphenylsulfinsäure $C_{12}H_9.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Diphenylsulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystallpulver.

2. **Acenaphten** (Strukturformel: CH, CH, C, CH, C—CH_2, CH, C—CH_2, C, CH, CH). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Bildung.* Aus Aethylnaphtalin: 1) beim Durchleiten desselben durch ein hellrothglühendes Porzellanrohr. $C_{10}H_7.C_2H_5 = C_{10}H_6.C_2H_4 + H_2$; 2) durch Behandeln von Aethylnaphtalin bei 180° mit (2 At.) Brom und Zerlegen der gebildeten Bromverbindung $C_{10}H_7.C_2H_4Br$ (?) mit alkoholischem Kali (BERTHELOT, BARDY, *A.* 166, 135). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein weifsglühendes Rohr (BERTHELOT, *J.* 1866, 544) und ebenso aus Naphtalin und Aethylen (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Darstellung.* Man fraktionnirt die flüssigen Nebenprodukte von der Darstellung des Anthracens und sammelt das bei 265—275° Uebergehende gesondert auf. Nach einigem Stehen scheidet sich das Acenaphten ab; man wäscht es mit Alkohol und krystallisirtes aus Alkohol um (BEHR, DORP, *A.* 172, 264). — Zollange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Siedep.: 277,5° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von Jod, schon bei 100°, in eine braune, klebrige, polymere Verbindung umgewandelt. Beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Acetnaphtalin $C_{12}H_8$. Mit Chromsäuregemisch wird Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht ein gegen 270° siedender Kohlenwasserstoff ($C_{12}H_{12}$?), während bei 280° Spaltung in Naphtalinhydrür $C_{10}H_{10}$ und Aethan eintritt (BERTHELOT). Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Schwefelsäure wird eine Sulfonsäure erhalten, deren Salze äufserst löslich sind.

Kaliumacenaphten $C_{12}H_9K$. *Bildung:* Beim Erwärmen von Acenaphten mit Kalium (BERTHELOT). — Pikrat $C_{12}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 161—162° (BEHR, DORP). Schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig.

Bromacenaphten $C_{12}H_9Br = C_{10}H_5Br(C_2H_4)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphten (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4$.

Dibromacenaphtenbromid $C_{12}H_8Br_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acenaphten in CS_2 (BLUMENTHAL). — Krystalle.

Dibromacenaphten $C_{12}H_8Br_2 = C_{10}H_6.C_2H_2Br_2$ s. Acenaphtylen $C_{12}H_8$.

Dinitroacenaphten $C_{12}H_8(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acenaphten

mit rauchender Salpetersäure (BERTHELOT). — Feine gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$.

1. **Diphenylmethan** (Benzylbenzol) $(C_6H_5)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$ (ZINCKE, *A.* 159, 374). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Chloroform mit Chloraluminium (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 253) oder von Benzol und Methylal mit Vitriolöl. $2C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2CH_3(OH)$ (BAEYER, *B.* 6, 221). Beim Vermischen eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure. $C_6H_5.CH_2(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O$ (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 963). Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 10, 1473), mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 307), mit Jodwasserstoff und Phosphor (GRAEBE, *B.* 7, 1624). Beim Glühen von Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH.CO_2H$ mit Natronkalk (JENA, *A.* 155, 86). — *Darstellung.* Man vermischt 100 Thle. Benzylchlorid mit 500 Thln. Benzol und giebt allmählich 30—40 Thle. Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 337). — Aus langen prismatischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 261—262° (ZINCKE). Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Diphenylmethan $C_{13}H_{10}$ (GRAEBE). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Zerfällt bei anhaltendem Chloriren mit Chlorjod, zuletzt bei 350°, in CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF, *B.* 9, 1485).

Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$ s. Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$.

Diphenyldichlormethan $(C_6H_5)_2.CCl_2$ s. Benzophenon.

Diphenylbrommethan $C_{13}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.CHBr$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit (1 Mol.) Brom auf 150° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 339). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Siedet nicht unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Benzhydroläther $(C_{13}H_{11})_2O$. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von Benzhydroläthyläther $C_{13}H_{11}.OC_2H_5$. Dieser Körper entsteht auch bei der heftigen Reaktion zwischen Diphenylbrommethan und alkoholischer Kalilauge. Mit Kaliumacetat entsteht Benzhydrol, Essigsäure u. s. w. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzhydroläther, während mit conc. wässrigem Ammoniak Benzydrylamin und Dibenzhydrylamin gebildet werden (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 587).

Diphenyldibrommethan $C_{13}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.CBr_2$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von (2 Mol.) Brom in, auf 140—150° erhitztes, Diphenylmethan (FRIEDEL, BALSON). — Nicht destillirbar. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in HBr und Benzophenon. Zersetzt sich bei längerem Kochen in HBr und Tetraphenyläthylen $C_2(C_6H_5)_4$. Giebt beim Behandeln mit Wasser und Natrium Tetraphenyläthan $C_2H_2(C_6H_5)_4$.

Dinitrodiphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. 1. α-Dinitrodiphenylmethan. Durch Eintragen von 1 Thl. Diphenylmethan in 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) bei 6—8° (DOER, *B.* 5, 795). Danehen entstehen etwas β-Dinitrodiphenylmethan und Benzophenon (STAEDEL, *A.* 194, 363). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu α-Dinitrobenzophenon oxydirt.

2. β-Dinitrodiphenylmethan. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von Diphenylmethan (STAEDEL). — Gelbliche, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Giebt bei der Oxydation β-Dinitrobenzophenon.

Nach DOER (*B.* 5, 795) entsteht beim Nitriren von Diphenylmethan, neben α-Dinitrodiphenylmethan, ein bei 172° schmelzendes Isodinitrodiphenylmethan, welches sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen soll. STAEDEL hat diesen Körper, bei seinen Versuchen, nicht beobachtet.

Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure (DOER). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Eisessig. Schmelzp.: 172°.

α-Diamidodiphenylmethan $C_{13}H_{14}N_2 = C_{13}H_{10}(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrodiphenylmethan (DOER). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 85°. — Das in kleinen Blättchen krystallisirende salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das Sulfat bildet Blättchen und löst sich sehr schwer in Alkohol.

Das Reduktionsprodukt des Isodinitrodiphenyls ist äufserst leicht zersetzbar (DOER).

Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2.(C_6H_4N[CH_3]_2)_2$. *Bildung.*

Bei der Einwirkung von Jodmethylen CH_2J_2, Chloroform oder CCl_4 auf Dimethylanilin (HANHART, *B.* 12, 680). Durch Erwärmen von Trichlormethylsulfochlorid mit Dimethylanilin auf 100°. $CCl_3.SO_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CCl_2.(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2 + SO_2 + 2HCl$. Es entsteht ein Ketonchlorid, das durch die freiwerdende schweflige Säure zum Theil in die Base $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ übergeführt wird (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1170). Entsteht, neben Naphtyldimethylamidophenylsulfon, bei der Einwirkung von α-Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). Beim Erhitzen von Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 120° (O. FISCHER, *A.* 206, 117). Wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Malachitgrün gewonnen (DOEBNER, *B.* 12, 810). Bei der Einwirkung von Phtalsäurechlorid und $ZnCl_2$ auf Dimethylanilin, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes des Phtalsäurechlorides an PCl_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 106). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Destillirt unzersetzt; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation Chinon $C_6H_4O_2$. Bei anhaltendem Chloriren entsteht Perchlorbenzol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Chloranil tritt Blaufärbung ein. — $C_{17}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{17}H_{22}N_2.2HJ$. Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (DOEBNER).

Hexamethyldiamidodiphenylmethanjodid $C_{19}H_{28}N_2J_2 = CH_2.[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.(CH_3.J)_2$ entsteht beim Zusammenbringen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Jodmethyl (MICHLER, MORO). — $C_{19}H_{28}N_2.Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Diphenylmethandisulfonsäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Diphenylmethan mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (DOER, *B.* 5, 796). — Kleine zerfließliche Blättchen. Schmelzp.: 59°. Löslich in Alkohol.

$K_2.C_{13}H_{10}S_2O_6 + H_2O$. Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). — Ba.Ā. Sehr kleine Schuppen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Cu.Ā. Kleine grünschimmernde Blättchen (aus wässrigem Alkohol).

Benzhydrylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.CH.NH_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, neben freiem Dibenzhydrylamin und etwas Benzhydrol, bei zweitägigem Stehen von Diphenylbrommethan mit einem Ueberschuss an conc. wässrigem Ammoniak (BALSOHN, FRIEDEL, *Bl.* 33, 587). — Die ausgeschiedene feste Masse wird in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydrylamin, während das Salz des Monobenzhydrylamins gelöst bleibt, welches man durch Ammoniak zerlegt. — Mikroskopische, hexagonale Tafeln. Siedep.: 295°. Die Salze sind wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem und krystallisiren meist in feinen Nadeln.

$(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2.CH]_2.NH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Benzhydrylamin.

Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Löslich in Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Indifferent; unlöslich in verd. Mineralsäuren. Jodmethyl und Chloracetyl wirken bei 100° nicht ein. — Liefert ein in Benzol sehr wenig lösliches Pikrat, das (aus Benzol) in kleinen, goldglänzenden Blättchen krystallisirt.

Diphenylmethanimid $(C_6H_5)_2.C.NH$. Die Alkylderivate dieses Körpers sind beim Benzophenon abgehandelt.

2. **Phenyltolyl** $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. a. o-Phenyltolyl (?) wurde von BARBIER (*B.* 7, 1548) durch Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium dargestellt. — Siedep.: 258—260°.

b. p-Phenyltolyl. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Bromtoluol und Brombenzol mit Natrium. $C_6H_4Br.CH_3 + C_6H_5Br + 2Na + C_6H_5.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$ (CARNELLEY, *J.* 1876, 419). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Toluol durch ein rothglühendes, eisernes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 706). — Erstarrt bei —2 bis 3° zu großen Krystallen. Siedep.: 263—267°. Spec. Gew. = 1,015 bei 27°. Giebt bei der Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure, Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ und mit Chromsäure Terephtalsäure.

Bromphenyltolyl $C_{13}H_{11}Br$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—131° (CARNELLEY, *Soc.* 37, 707).

Nitrophenyltolyl $C_{13}H_{11}(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich neben einer isomeren Verbindung, beim Behandeln einer Lösung von Phenyltolyl in (3 Thln.) Essigsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (CARNELLEY, *J.* 1876, 419).

Dinitrophenyltolyl $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von 3 Thln. Phenyltolyl mit 1 Thl. Vitriolöl und 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—157° (CARNELLEY).

Amidophenyltolyl $C_{13}H_{11}.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrophenyl-

tolyl mit Zinn und Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 93—97° (CARNELLEY). — $C_{13}H_{11}.NH_2.HCl$. Sehr schwer löslich. Schmilzt unter Schwärzung bei 280—283°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$.

1. s-**Diphenyläthan** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. **Tetramethyldiamidodiphenyläthan** $C_{18}H_{24}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bei 8tägigem Erwärmen von 188 Thln. Aethylenbromid mit 242 Thln. Dimethylanilin auf dem Wasserbade (SCHOOP, *B.* 13, 2196). — Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°; siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Ligroïn, in heifsem Holzgeist und Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid Chinon und Aldehyd. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{18}H_{24}N_2.2HJ$. Löslich in Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_2O_4$. Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser auf 80° in Oxalsäure und die freie Base. — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3O$. Hellgelb; leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Jodirte Base $C_{18}H_{23}JN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Base $C_{18}H_{24}N_2$ mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure scheidet sich das in Aether lösliche Additionsprodukt $C_{18}H_{23}JN_2.HJ.J_2$ ab. Dasselbe bildet dunkelgrüne, oktaëdrische Krystalle (SCHOOP). $C_{18}H_{23}JN_2.2HCl.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. α-**Diphenyläthan** $CH_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Benzol und Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 140). Beim Versetzen einer Lösung von Paraldehyd in (100 Thln.) Vitriolöl mit Benzol. $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = H_2O + CH_3.CH.(C_6H_5)_2$ (BAEYER, *B.* 7, 1190). Bei der Reduktion von Trichlordiphenyläthan mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 1501). — Stark lichtbrechendes Oel, von hohem specifischen Gewicht und angenehmem Geruch. Siedep.: 268—271° (G.). Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon.

Diphenylchloräthan $C_{14}H_{13}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Benzol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 6, 1439). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Stilben $C_{14}H_{12}$; ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Diphenyltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von (2 Mol.) Benzol mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Kleine dünne Blättchen. Schmelzp.: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in HCl und Dichlordiphenyläthylen $(C_6H_5)_2.C_2Cl_2$. — Wird von Natriumamalgam sehr langsam zu Diphenyläthan reducirt.

Dichlordiphenylchloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CH_2Cl.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl.OC_2H_5$ oder Dichloracetal und Chlorbenzol mit H_2SO_4 (HEPP, *B.* 7, 1419). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dichlordiphenyläthylen $CH_2.C(C_6H_4Cl)_2$.

Dichlordiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_5 = CCl_3.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemenges von wasserfreiem Chloral und Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Verfilzte Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 105°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4$.

Diphenyltribromäthan $C_{14}H_{11}Br_3 = CBr_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) Bromal und (2 Mol.) Benzol mit dem doppelten Volumen Vitriolöl einige Tage stehen, gieſst dann in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 985). — Nadeln oder Blättchen; monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dibromdiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromdiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_3Br_2 = CCl_3.CH(C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Bei längerem, gelindem Digeriren von 1 Thl. Brombenzol mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral und dem 4—5fachen Volumen Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—141°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl und $C_{14}H_8Br_2Cl_2$.

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4 = CCl_3.CH.(C_6H_3Cl.NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_3Br_2N_2O_4 = CCl_3.CH.(C_6H_3Br.NO_2)_2$

Darstellung. Aus Dibromdiphenyltrichloräthan und rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Gelbliche, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—170°.

3. **Dibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ in Toluol mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 122, 250; FITTIG, STELLING, *A.* 137, 258). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylenchlorid und Benzol mit $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 380). — Zolllange, stark glänzende Spieſse (aus Alkohol); monokline Krystalle (aus Aether) (RATH, *B.* 5, 623). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Schmelzp.: 51,5—52,5°; Siedep.: 284° (C., R.). Spaltet sich beim Erhitzen im Rohr auf 500° in Toluol und Stilben. $2C_{14}H_{14} = 2C_7H_8 + C_{14}H_{12}$ (BARBIER, *J.* 1874, 359). Ebenso beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DREHER, OTTO, *Z.* 1870, 22). Auch beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Stilben (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). — Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 oder $KMnO_4$) Benzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 14). Chlor, in erhitztes Dibenzyl geleitet, erzeugt Stilben; auch beim Kochen von Dibenzyl mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Stilben. Leitet man Chlor über Dibenzyl, das vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzen und dann wieder erstarrt war, so entsteht p-Dichlordibenzyl $(C_6H_4Cl.CH_2)_2$; wird aber Chlor über Dibenzyl geleitet, das blos mit Jod gepulvert war, so entsteht Stilben (KADE, *J. pr.* [2] 19, 461). Bei anhaltendem Chloriren entstehen zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6 und C_2Cl_6 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677). Bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom substituirend auf Dibenzyl. Trocknes Brom erzeugt Stilben; bei Gegenwart von Aether addirt sich Brom direkt an Dibenzyl.

Dichlordibenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2$. 1. p-Dichlordibenzyl $C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.C_6H_4Cl$. *Darstellung.* Beim Ueberleiten von Chlor über vorher mit (0,7%) Jod zusammengeschmolzenes und wieder erkaltetes Dibenzyl (KADE, *J. pr.* [2] 19, 462). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

2. Stilbenchloride $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$ mit PCl_5 entstehen 2 isomere (α- und β-) Stilbenchloride (ZINCKE, *A.* 198, 129), während Isohydrobenzoïn mit PCl_5 nur α-Stilbenchlorid liefert (AMMANN, *A.* 168, 67; ZINCKE). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn entsteht nur α-Stilbenchlorid. — Nach LAURENT (*Berz. Jahresb.* 25, 620) entstehen durch Addition von Chlor an Stilben, zwei isomere Stilbenchloride.

α-Stilbenchlorid. *Darstellung.* Man trägt allmählich 2 Thle. Hydro- oder Isohydrobenzoïn in 5 Thle. PCl_5 ein, erwärmt zuletzt und fällt mit Eis. Die Lösung wird mit Soda übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Zunächst scheidet sich das viel weniger lösliche α-Stilbenchlorid aus. Das sich später ausscheidende β-Stilbenchlorid krystallisirt man aus Ligroïn um (ZINCKE). — Feine lange Nadeln (aus Alkohol); dicke, prismatische Krystalle (aus Toluol). Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in heiſsem Toluol. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt in langen Blättchen. Schmelzp.: 191—193° (Z.). Wird α-Stilbenchlorid wiederholt auf 200° erhitzt, so erniedrigt sich sein Schmelzpunkt bis auf 160°. Beim Umkrystallisiren dieses bei 160° schmelzenden Chlorids scheidet sich wieder gewöhnliches α-Chlorid (Schmelzp.: 192°) aus, während in der Lösung wahrscheinlich β-Stilbenchlorid gelöst bleibt. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in HCl und Tolan $C_{14}H_{10}$. Giebt beim Behandeln mit Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali, Isohydrobenzoïn, neben sehr wenig Hydrobenzoïn. Mit Silberbenzoat entsteht aber viel mehr Hydrobenzoïnester (Z.).

β-Stilbenchlorid. *Darstellung* siehe α-Stilbenchlorid. — Vier- oder sechsseitige, dicke Tafeln und Blätter. Riecht angenehm aromatisch. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in Ligroïn. Schmelzp.: 93—94°. Wird es über den Schmelzpunkt erhitzt, so erhöht sich sein Schmelzpunkt auf 160—165°. Das auf 200° erhitzte β-Stilbenchlorid liefert beim Umkrystallisiren zunächst wieder α-Stilbenchlorid. Verhält sich gegen Silbersalze wie α-Stilbenchlorid.

Chlorstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilben mit Chlor (LAURENT). — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Scheidet mit alkoholischem Kali Chlorkalium ab.

Tetrachlordibenzyl $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Dibenzylbromid $C_{14}H_{14}.Br_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dibenzyl in absolutem Aether mit Brom (MICHAELSON, LIPPMANN, *A. Spl.* 4, 117). — Kleine Nadeln. Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 200°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Bromdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$ (FITTIG, *A.* 137, 273).

Bromdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$. 1. Bromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Man übergieſst Dibenzyl mit Wasser und trägt (1 Mol.) Brom ein. Das Produkt wird in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast alles Dibromdibenzyl aus, während

Bromdibenzyl gelöst bleibt (FITTIG, STELLING, *A.* 137, 266). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch; siedet unzersetzt oberhalb 320°. Spec. Gew. = 1,318 bei 9°. Sehr beständig. Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

2. Diphenylbromäthan $C_6H_5.CHBr.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Ensteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von trocknem Brom auf festes Dibenzyl; wenigstens entsteht beim Erhitzen des Rohproduktes mit alkoholischem Kali auf 170° Stilben $C_{14}H_{12}$ (MARQUARDT, *A.* 151, 363).

Dibromdibenzyl $C_{14}H_{12}Br_2$. 1. p-Dibromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_4Br$. *Bildung.* Siehe Bromdibenzyl. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (FITTIG, STELLING). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol. Sehr beständig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Brombenzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 17). Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

3. Silbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Vereinigung von Stilben mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 336). Beim Behandeln von Dibenzyl mit trocknem Brom (MARQUARDT, *A.* 151, 364). Beim Behandeln von Hydro- oder Isohydrobenzoïn mit PBr_5 (ZINCKE, *A.* 198, 127). — *Darstellung.* Man löst Stilben in Aether und giefst in die auf 0° abgekühlte Lösung (1 Mol.) Brom. Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Aether (ZINCKE). — Seideglänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 237° (Z.). Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol, etwas mehr in CS_2 und Aether, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt bei der Destillation in Brom, HBr, Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$. Wird von alkoholischem Kali erst in Bromstilben und dann in Tolan $C_{14}H_{10}$ übergeführt. Beim Behandeln mit Silberacetat oder Silberbenzoat entstehen gleichzeitig Ester des Hydrobenzoïns und Isohydrobenzoïns. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° werden Stilben und Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ gebildet. $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = 2C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr$. Mit Kaliumacetat und Essigsäure erhält man den Mono- und Diacetester des Isohydrobenzoïns, neben Stilben, während beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 150—160° Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Stilben entstehen (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262).

Tribromdibenzyl $C_{14}H_{11}Br_3$. 1. Tribromdibenzyl. *Bildung.* Beim Bromiren von Stilben in Gegenwart von Wasser (STELLING, FITTIG). — Kleine Blättchen. In kochendem Alkohol noch schwerer löslich als Dibromdibenzyl. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen.

2. Ein bei 207—211° schmelzendes Tribromdibenzyl erhielt MARQUARDT (*A.* 151, 365) durch Behandeln von Dibenzyl mit Brom, bei Ausschluss von Wasser. Es bildete Blättchen und wurde von alkoholischem Kali bei 170° zersetzt.

3. Bromstilbenbromid $C_6H_5.CBr_2.CHBr.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zerfällt bei der Destillation in HBr, Tolan und Tolanbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem. Verliert beim Erhitzen mit alkoholischem Naton auf 140° alles Brom, unter Bildung von Tolan.

Hexabromdibenzyl $C_{14}H_8Br_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibenzyl mit Wasser und überschüssigem Brom (STELLING, FITTIG). — Kleine Prismen (aus Benzol). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitrodibenzyl $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. 1. p-Dinitrodibenzyl $(C_6H_4[NO_2].CH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodibenzyl, beim Auflösen von Dibenzyl in rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol scheidet sich zunächst Dinitrodibenzyl aus (STELLING, FITTIG, *A.* 137, 260). — Lange, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (St., F.); 178° (LEPPERT, *B.* 9, 15). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Nitrobenzoësäure (LEPPERT).

2. Isodinitrodibenzyl. *Darstellung.* Man löst Dibenzyl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), filtrirt den hauptsächlich aus Dinitrodibenzyl stehenden Niederschlag ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Hierdurch wird wesentlich Isodinitrodibenzyl niedergeschlagen (LEPPERT). — Kleine, äufsert feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. In Alkohol leichter löslich als Dinitrodibenzyl. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig leicht oxydirt und liefert hierbei nur p-Nitrobenzoësäure, aber in kleinerer Menge als Dinitrodibenzyl (LEPPERT).

Dibromdinitrodibenzyl $C_{14}H_{10}Br_2(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von p-Dibromdibenzyl (Schmelzp.: 114°) in warmer, rauchender Salpetersäure (STELLING, FITTIG). — Schwertförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 204—205°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in siedendem.

p-Diamidodibenzyl $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_4[NH_2].CH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Dinitrodibenzyl mit Zinn und Salzsäure (STELLING, FITTIG). — Glänzende Schuppen.

Schmelzp.: 132°. Sublimirt fast unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldglänzende Nadeln, sehr unbeständig. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; ziemlich schwer löslich in Wasser; — Dioxalat $C_{14}H_{16}N_2.(C_2H_2O_4)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem.

Durch Reduktion des Isodinitrodibenzyls mit Zinn- und Salzsäure erhielten FITTIG und STELLING eine äufserst leicht zersetzbare Base.

Dibenzyldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2 + 5H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt geschmolzenes Dibenzyl mit dem doppelten Volumen Vitriolöl, verdünnt mit Wasser nd neutralisirt mit Kali. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Dibenzyldisulfonsäuresa z (KADE, *B.* 6, 953). — Krystallisirt im Exsiccator in grofsen Blättchen. Giebt beim Scuhmelzen mit Kali erst Oxydibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ und dann Dioxydibenzyll und p-Oxybenzoësäure. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$, Undeutliche Warzen; löslich in heifsem Wasser. —$Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in heifsem Wasser.

Dibenzyltetrasulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_4$ entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung der Disulfonsäure. Beim Eindampfen der Lösung der Kaliumsalze setzt sich das tetrasulfonsaure Salz in fest anhaftenden Warzen ab und kann durch Abspülen mit Wasser vom Disulfonsäuresalz befreit werden (KADE). — $K_4.C_{14}H_4S_4O_{12} + 3H_2O$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Disulfonsäuresalz.

4. **o-Ditolyl** (?) $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von flüssigem (o-bromtoluolhaltigem) Bromtoluol mit Natrium (FITTIG, *A.* 139, 178). — Siedep.: 272°; spec. Gew. = 0,9945 bei 10,5°.

Durch Behandeln von (völlig reinem ?) festem p-Bromtoluol mit Natrium erhielt ZINCKE (*B.* 4, 399) flüssiges, bei 283—288° siedendes und LUGININ bei 277—282° siedendes Ditolyl. — Das von CARNELLEY (*J.* 1877, 384) dargestellte flüssige Ditolyl wurde in 2 Antheilen aufgefangen, die bei 270—280° und bei 280—290° übergingen. Beide gaben bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst eine Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 176°), dann eine Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$ und zuletzt Terephtalsäure. — Das bei 272—280° siedende o-p-Ditolyl entsteht auch beim Durchleiten eines Gemenges von Toluol und Benzol durch eine glühende Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 707. — Aus möglichst von p-Bromtoluol befreitem flüssigem Bromtoluol erhielt LUGININ bei 272—277° siedendes, flüssiges Ditolyl.

5. **p-Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von p-Bromtoluol in Toluol mit Natrium (ZINCKE, *B.* 4, 396; LUGININ, *B.* 4, 514). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ und dann Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$.

Diamidoditolyle (Tolidine) $C_{14}H_{16}N_2 = \frac{CH_3.C_6H_3.NH_2}{CH_3.C_6H_3.NH_2}$. Gerade wie das Hydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ bei der Einwirkung von Säuren in das isomere Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ umgewandelt wird, so können auch die homologen Hydrazotoluole $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ in isomere Tolidine übergeführt werden. Aus den drei isomeren Hydrazotoluolen können drei isomere Tolidine entstehen. Beim Hydrazobenzol geht die Umwandlung derart vor sich, dass die beiden Benzolringe sich zu den Amidogruppen in die p-Stellung begeben.

⬡ —NH.NH— ⬡ = NH_2— ⬡ — ⬡ —NH_2

Wollte man eine ähnliche Annahme für die Hydrazotoluole machen, so liefse sich daraus die Constitution der den Tolidinen zu Grunde liegenden Ditolyle erforschen. Dann aber könnte aus dem p-Hydrazotoluol überhaupt keine isomere zweisäurige Base entstehen, weil die p-Stellen bereits besetzt sind.

CH_3— ⬡ NH—NH ⬡ —CH_3

Nun kann aber p-Hydrazotoluol doch in ein Tolidin umgewandelt werden, und muss also dabei eine andere Umlagerung stattfinden, wie beim Hydrazobenzol. — Die Constitution der Tolidine ist daher einstweilen als unbekannt zu betrachten.

1. o-Tolidin. *Darstellung.* Durch Einleiten von Unterchlorigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. m-Tolidin. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Hydrazotoluol in verdünntem Weingeist mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure scheidet sich langsam schwefelsaures Tolidin ab (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626). — Breiiger Körper (aus Aether). Erstarrt in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. p-Tolidin. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Hydrazotoluol mit schwefliger Säure (MELMS, *B.* 3, 554) oder besser mit verd. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT). Nach MELMS sollen Mineralsäuren das Hydrazotoluol blos in Toluidin und Azotoluol spalten; BARZILOWSKY, (*Ж* 10, 60) erhielt aber auf diese Weise doch einiges Tolidin. — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 103° (M.; B.). Löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln.

Aus Hydrazotoluol, erhalten durch Behandeln von Nitrotoluol mit Natriumamalgam, stellte PETRIEW (*Z.* 1870, 265), durch Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure, ein Tolidin, das in Blättern krystallisirte und bei 128—129° schmolz, dar. Es löste sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. — Das Salz $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$ war leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Sulfat löste sich in heifsem Wasser und Alkohol, das saure Sulfat $C_{14}H_{16}N_2.2H_2SO_4$ war aber darin unlöslich.

Aus dem vermittelst Schwefelammonium dargestellten Hydrazotoluol vermochte PETRIEW kein Tolidin darzustellen.

6. **o-Benzyltoluol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Siehe p-Benzyltoluol. — Bisher nicht in reinem Zustande isolirt. Das rohe Benzyltoluol giebt bei der Oxydation, neben p-Benzoylbenzoësäure, auch o-Benzoylbenzoësäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 6, 906). Durch ein glühendes Rohr geleitet liefert es Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Dinitro-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Nitriren von rohem Benzyltoluol (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 986). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, welche auch aus o-Phenyltolylketon und o-Benzoylbenzoësäure entstehen.

Durch Behandeln eines Gemenges von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Benzol mit Zinkstaub stellte BARBIER (*B.* 7, 1544) ein Benzyltoluol dar, das bei 283—286° siedete, ein spec. Gew. = 1,01 bei 0° besass und durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und wenig Phenanthren, Benzol und Xylol zerfiel.

7. **m-Benzyltolyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von m-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). —Flüssig. Siedep.: 268—269,5° bei 725 mm.

8. **p-Benzyltolyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-Benzyltoluol, Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$, beim Erhitzen von 100 Thln. Benzylchlorid mit 72 Thln. Toluol und 20—30 Thln. Zinkstaub (ZINCKE, *A.* 161, 93). Beim Erhitzen von p-Phenyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18). — Flüssig. Siedep.: 279—280° (i. D.); spec. Gew. = 0,995 bei 17,5° (Z.). Bleibt bei — 30° flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Chloroform. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Phenyltolylketon und Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ und mit verd. Salpetersäure Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$. Geht unzersetzt und ohne Anthracen zu bilden durch ein glühendes Rohr.

Derivate: ZINCKE, *B.* 5, 683.

Pentachlorbenzyltoluol $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$ — s. Phenyltolylketon.

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2 = (NO_2)C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Benzyltoluol in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Z.). — Dünne Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.; 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Dinitro-p-Phenyltolylketon und dann Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ und p-Nitrobenzoësäure.

Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Benzyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (Z.). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ oder Benzol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Diamidobenzyltoluol $C_{14}H_{16}N_2 = C_{14}H_{12}(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dinitrobenzyltoluol mit Zinn und Salzsäure (Z.). — Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol

und Aether. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich.

Benzyltoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Auflösen von Benzyltoluol in warmer rauchender Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren. Die eine von ihnen liefert ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol fast unlösliches Kaliumsalz und kann daher leicht rein erhalten werden (Z.). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Blätter oder Warzen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8^1/_2H_2O$. Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, in körnigen Krystallkrusten ab. — $Cu.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Kleine, blaugrüne Blätter.

9. **Phenanthrentetrahydrür** — siehe Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{16}$.

1. **p-Phenyltolyläthan** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Toluol und Zinkstaub (BANDROWSKY, *B.* 7, 1016).

Flüssig. Siedep.: 278—280°; spec. Gew. = 0,98. Giebt bei der Oxydation p-Benzoylbenzoësäure.

2. **Dibenzylmethan** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 290—300°.

Bei obiger Reaktion entsteht gleichzeitig, und in großer Menge, eine zweibasische, phosphorhaltige Säure $C_{15}H_{17}PO_3$. Dieselbe ist in heißem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in dicken, großen Nadeln und schmilzt bei 142°. Beim Glühen mit Natronkalk giebt sie Toluol.

Dibenzylmethan entsteht auch beim Glühen von dibenzylessigsaurem Baryum $[C_2H(C_7H_7)_2O_2]_2Ba$ mit Natronkalk (MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). — Der so erhaltene Kohlenwasserstoff bleibt bei — 20° flüssig, siedet oberhalb 300° und giebt mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt.

3. **Ditolylmethan** (Dimethylphenylmethan) $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von Ameisenaldehyd und Toluol mit Schwefelsäure (WEILER, *B.* 7, 1181). Beim Erhitzen von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2302). — *Darstellung.* Man vermischt 25 g Methylal mit 75 g Toluol, 300 g Eisessig und einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und Vitriolöl, bis das meiste Toluol sich abgeschieden hat. Nach 12 Stunden gießt man allmählich eine Mischung von 900 g Vitriolöl und 300 g Eisessig hinzu, lässt 12 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (WEILER).

Erstarrt langsam krystallinisch. Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 285,5—286,5° (ADOR, RILLIET). Siedep.: 289—291° (WEILER). Leicht löslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von rauchender Schwefelsäure nur langsam gelöst unter Bildung einer Sulfonsäure. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Methylanthracen $C_{15}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Dimethylbenzophenon, Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ und endlich zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt.

Dichlorditolylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2 = CH_2(C_6H_4.CH_2Cl)$. *Darstellung.* Man vermischt 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal, bei 0°, mit 25 g Vitriolöl (WEILER).

Blättchen (aus Chloroform-Holzgeist). Schmelzp.: 106—108°. Destillirt unzersetzt. Aeußerst löslich in $CHCl_3$, leicht in Holzgeist und Aceton.

Dibromditolylmethan $C_{15}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Ditolylmethan mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur (WEILER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischer Kalilauge beim Kochen nicht angegriffen.

Dinitroditolylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Ditolylmethan in kalter, rauchender Salpetersäure (WEILER). — Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Aether.

4. **Benzyl-p-Tolylmethan** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160—170° (MANN, *B.* 14, 1646). — Oel, das allmählich blättrig erstarrt und dann bei 27° schmilzt. Siedep.: 286°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

5. **Dimethyldiphenylmethan** $(CH_3)_2.C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Methylchloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (SILVA, *Bl.* 34, 674) oder von β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ (SILVA, *Bl.* 35, 289) auf Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Flüssig. Siedep.: 281—282°.

Tetramethyldiamidodimethyldiphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2$ = $(CH_3)_2.C(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aceton mit (2 Mol.) Dimethylanilin und (1 Mol.) Chlorzink auf 150° (DOEBNER, *B.* 12, 813). Wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Dimethylanilin erhalten (MARTIUS, HOFMANN, *B.* 6, 345). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 83°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich selbst in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether und CS_2. Die meisten Salze sind äußerst löslich und schwer krystallisirbar. Giebt mit Jod eine smaragdgrüne Färbung.

Salze und Derivate: MARTIUS, HOFMANN. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl$. Sehr löslich in Alkohol. — $2(C_{19}H_{26}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln. — $C_{19}H_{26}N_2.2HBr$. Dünne, rhombische Blättchen. — $C_{19}H_{26}N_2.2HJ$. Große Blätter. In Wasser und Alkohol weniger löslich als die anderen Salze.

Jodmethylat $C_{20}H_{29}N_{22}J = C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Die Base $C_{19}H_{26}N_2$ verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodür $C_{19}H_{26}N_2(CH_3J)_2$, das aber schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird in Jodmethyl und das Jodür $C_{20}H_{29}N_2J$. — Dieses krystallisirt in platten Nadeln, löst sich in Wasser und etwas leichter in Alkohol. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen; mit Silberoxyd liefert es aber die stark kaustische freie Base $C_{20}H_{29}N_2(OH)$, welche bei der Destillation in Holzgeist und die Base $C_{19}H_{26}N_2$ zerfällt. — $C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl$. Krystallinisch, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich. — $(C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl)_2.PtCl_4$.

6. **Benzylisoxylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Isoxylol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799) oder mit feinvertheiltem Kupfer (ZINCKE, *B.* 9, 1761). — Flüssig. Siedep.: 295—296° (i. D.). Giebt bei der Oxydation Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

7. **Benzyl-p-Xylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid, p-Xylol und Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799). — Siedep.: 293,5—294,5°.

8. **Aethylbenzylbenzol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von 5 Thln. Aethylbenzol mit 7 Thln. Benzylchlorid und Zinkstaub (WALKER, *B.* 5, 686). — Flüssig. Siedep.: 294—295° (i. D.); spec. Gew. = 0,985 bei 18,9°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

9. **Diphenylpropan** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Propylenchlorid mit Benzol und Cloraluminium, oder aus Allylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 379). — Flüssig. Siedep.: 277—279°; spec. Gew. = 0,9956 bei 0°; = 0,9205 bei 100°.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$.

1. **Ditolyläthan** (Dimethylphenyläthan) $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Schütteln von Paraldehyd mit Toluol und viel überschüssiger Schwefelsäure bei 0° (O. FISCHER, *B.* 7, 1193). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das bei —20° nicht erstarrt. Siedep.: 295—298°. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Anthracen. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden Dimethylphenylketon $(C_6H_4.CH_3)_2.CO$ und Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ gebildet.

Ditolylchloräthan $C_{16}H_{17}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Toluol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 7, 1413). — Wird von alkoholischem Kali in HCl und Ditolyläthylen $C_{16}H_{16}$ zerlegt.

Ditolyltrichloräthan $C_{16}H_{15}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen eines Gemisches von Chloral und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 89°. Löslich in 2 Thln. Aether und in 40 Thln. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch in eine Säure $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ übergeführt.

Dibromditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von $C_{16}H_{15}Cl_3$ in CS_2 mit Brom (FISCHER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Dinitroditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Ditolyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Kurze, gelbliche, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 121—122°.

Beim Erwärmen eines Gemenges von 3 Thln. Aethylenbromid, 15 Thln. Toluol und 1 Thl. Chloraluminium entsteht ein bei 297—300° siedendes Ditolyläthan, das flüssig ist und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure und Teraphtalsäure liefert (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 52).

2. **Diphenylquartan** $C_3H_7.CH(C_6H_5)_2$. **Diphenyltrichlorquartan** $C_{16}H_{15}Cl_3$ = $C_3H_4Cl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man giebt zu 4 Thln. Benzol und 5 Thln. Butyrchloralhydrat das dreifache Volumen eines Gemisches aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, lässt 1 Tag stehen und fällt dann mit Wasser (HEPP, *B.* 7, 1420). — Lange,

monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 80°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 2 Thln. Aether und in 48 Thln. absoluten Alkohols. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton, CS_2, $CHCl_3$, Benzol.

Dinitrodiphenyltrichlorquartan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diphenyltrichlorquartan in rauchende Salpetersäure (HEPP). — Kleine gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenyltrichlorquartandisulfonsäure $C_{16}H_{11}Cl_3(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von $C_{16}H_{15}Cl_3$ mit rauchender Schwefelsäure (HEPP). — $Ba.C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6$. Unkrystallinisch. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

3. **Dixylyl** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brom (m?-)Xylol mit Natrium (FITTIG, *A.* 147, 38). — Flüssig. Siedep.: 290—295°.

4. **Dimethyldibenzyl** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Natrium (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Dickes Oel. Siedep.: 296°.

Dibromodimethyldibenzyl $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ — s. Dimethylstilbenbromid $C_{16}H_{16}.Br_2$ S. 1255.

5. **Dimethyldiphenyläthan** $\begin{matrix}CH_3.CH.C_6H_5\\CH_3.CH.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142) oder mit Natrium (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 123,5°.

6. **Methyläthyldiphenylmethan** $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Pinakolins $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1990). — Tafeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 127,5—128,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Identisch mit Dimethyldiphenyläthan (?).

7. **Kohlenwasserstoff** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). — Giebt bei der Oxydation hauptsächlich p-Benzoylbenzoësäure und daneben Terephtalsäure, Benzoësäure, CO_2 und ein Keton $C_6H_5.CO.C_9H_{11}$ (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 811).

8. **Dibenzyläthan** (?) $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit 10—12 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2,5 Thln. rothem Phosphor auf 160—180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 300°.

9. **Di-p-Xylyl** $C_{16}H_{18} = [C_6H_4(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Quecksilber-p-Xylyl $Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). — Lange, baumförmig verzweigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$.

1. **Benzylcymol** $(CH_3)C_6H_3(C_3H_7).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Cymol mit Zink (MAZZARA, *J.* 1878, 402; WEBER, *J.* 1878, 402). — Flüssig. Siedep.: 296—297° (M.); 308° (W.). Spec. Gew. = 0,98701 bei 0° (M.); = 0,9685 bei 15° (W.). Giebt bei der Oxydation Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylcymol in rauchender Schwefelsäure (MAZZARA).

2. **Benzyldurỵl** $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$. *Bildung.* Bei 9stündigem Erhitzen von 5 Thln. Durylbenzoyl $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1,2 Thln. Phosphor auf 200—240° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 373). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 310°.

5. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$.

Dixylylchloräthan $C_{18}H_{21}Cl = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther mit (m- oder p-)Xylol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1416). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Tetramethylstilben $C_{18}H_{20}$.

Verbindung $C_{18}H_{21}Cl = (C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther, Aethylbenzol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1414). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Diäthylstilben $C_{18}H_{20}$.

6. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{24}$.

Dimesitylmethan $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Methylenacetat mit 1 Thl. Mesitylen, 10 Thln. Eisessig und einem abgekühlten Gemisch von 10 Thln. Eisessig und dem gleichen Volumen Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Monokline Prismen (aus Aether). Erweicht vor dem Schmelzen und schmilzt bei 130°.

9. Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{26}$.

Dicuminyl $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorides $C_{10}H_{13}Cl$ (des Cuminalkohols) mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, 251). — Breite, dünne Blätter. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2.

Dichlordicuminyl $C_{20}H_{24}Cl_2$ — s. Hydrocuminoïn $C_{20}H_{24}(OH)_2$.

XXXIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} durch Ausscheidung von 2 Atomen Wasserstoff aus der Seitenkette.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ Dibenzyl — $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ Stilben.

Diese Lostrennung von H_2 geschieht schon beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} auf Dunkelrothgluth. Noch leichter erfolgt die Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} aus den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette.

$$(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl = (C_6H_5)_2.C:CH_2 + HCl.$$

Man behandelt zu diesem Zweck die Substitutionsprodukte $C_nH_{2n-15}Cl$ mit alkoholischem Kali oder unterwirft sie der Destillation. — Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen ferner durch Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub:

$$(C_6H_4)_2.CO + H_4 = (C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O.$$

und durch Wasserstoffaddition an wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. $C_{14}H_{10} + H_2 = C_{14}H_{12}$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} sind meist fest, unzersetzt flüchtig und nehmen direkt 2 Atome Brom u. s. w. auf. Oxydationsmittel wirken in der Weise ein, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in der Seitenkette gesprengt wird. Es lagert sich Sauerstoff an und man erhält Ketone oder Säuren.

$$(C_6H_5)_2.C:CH_2 + O_3 = (C_6H_5)_2.\overset{O}{\overline{C.CH_2}} + O_2 = (C_6H_5)_2CO + CH_2O_2.$$

$$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH}}.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CHO.$$

$$(C_6H_4)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_4)_2.CO + H_2O.$$

1. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_8$.

1. **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{CH}$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Acenaphten $C_{10}H_6.C_2H_4$ über rothglühendes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). — *Darstellung.* Man bringt in den hintern Theil einer 70—80 ccm langen Verbrennungsröhre 5—6 g Acenaphten, füllt die Röhre mit PbO und erhitzt den vorderen Theil der Röhre nur ziemlich schwach (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1092). — Große gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265—275°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure $C_{12}H_6O_4$ oxydirt.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 201—202°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bromid $C_{10}H_6(CHBr)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphtylen (BLUMENTHAL). — Nadeln. Schmelzp.: 121—123°. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure oxydirt. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol in HBr und

Bromacenaphtylen $C_{12}H_7Br = C_{10}H_6(C_2HBr)$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Acenaphten. Brom wirkt substituirend ein (BL.).

Pikrat $C_{12}H_7Br.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Dibromacenaphtylen $C_{12}H_6Br_2 = C_{10}H_5Br.C_2HBr$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromacenaphtylen mit Brom (BLUMENTHAL). — Orangerothe Blätter. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure (?).

2. **Petrocin** $(C_{12}H_8)x$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Antheilen des amerikanischen Petroleums (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 43). — *Darstellung.*

Siehe Carbopetrocen $C_{24}H_8$. — Krystallpulver. Schmelzp.: 101—102°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der beiden Componenten in ätherischer Lösung. — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 96—98°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{10}$.

1. **Fluoren** (o-Diphenylenmethan) $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 479; FITTIG, SCHMITZ, *A.* 193, 134). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 12, 222). — *Bildung.* Bei der Destillation von Diphenylenketon $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$ über Zinkstaub (FITTIG, *B.* 6, 187) oder beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). Beim Durchleiten von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *A.* 174, 194). Bei der Destillation von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ über CaO (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 44). Beim Erhitzen von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — *Darstellung.* Die vom rohen Naphtalin und Anthracen abgegossenen Theeröle werden fraktionnirt und zunächst zwischen 290—340° und dann zwischen 300—320° aufgefangen. Diesen Antheil bringt man in ein Kältegemisch, saugt das Fluoren ab und destillirt es wiederholt. Es wird dann wiederholt aus Benzol-Alkohol und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Oder man löst es in Aether, fügt Pikrinsäure hinzu und zerlegt das auskrystallisirte pikrinsaure Fluoren durch NH_3 (BARBIER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Siedep.: 294—295° (i. D.) (F.; SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Aether, CS_2 und Benzol. Dampfdichte = 5,77 (ber. = 5,78) (KNECHT, *B.* 10, 2074). Beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure entsteht nur Diphenylenketon. BARBIER erhielt bei der Oxydation seines Fluorens, außer Diphenylenketon, noch ein Chinon $C_{13}H_8O_2$. Möglicherweise ist daher das Steinkohlentheerfluoren verschieden von jenem aus Diphenylenketon, oder wahrscheinlicher, BARBIER hatte ein Gemenge von o-Diphenylenmethan und einem isomeren Körper unter Händen. — Fluoren, über mäßig erhitztes Bleioxyd destillirt, liefert die Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{14}$ und $C_{26}H_{16}$ (DORP, HARPE, *B.* 8, 1048). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 275° wird, neben wenig Benzol und Toluol, ein bei 220° siedender, in rauchender Salpetersäure völlig löslicher Kohlenwasserstoff gebildet. Bei Anwendung von 40 Thln. Jodwasserstoffsäure erhält man hauptsächlich den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$ (Siedep.: 240°), neben wenig C_6H_{14} und C_7H_{16} (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510).

Nachweis von Fluoren im Phenanthren und Anthracen. Man oxydirt mit Chromsäuregemisch, wie bei der Darstellung von Phenanthrenchinon, und destillirt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und krystallisirt das mit Wasserdampf Uebergegangene langsam aus Alkohol. Es scheiden sich dann, neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, compakte Krystalle von Diphenylenketon aus (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1216).

Fluorenpikrylchlorid $C_{13}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 69—70° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Fluoren $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Lösen der Bestandtheile in Aether (B.). — Rothbraune Prismen. Schmelzp.: 79—80° (F., SCH.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Dibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$. 1. α-Dibromfluoren. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Fluoren in CS_2. — Blättchen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 166—167° (BARBIER). Leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Destillirt unzersetzt. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Liefert beim Glühen mit Kalk Diphenyl.

2. β-Dibromfluoren. Entsteht neben der α-Modifikation (FITTIG, SCHMITZ). — Schmelzp.: 162—163°. Krystallisirt auch monoklin, aber in einem anderen Axenverhältniss (ARZRUNI, LEHMANN, *J.* 1877, 416).

α-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 1,1670 : 1 : 1,0650	β = 77°52′
β-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974	β = 78°21′

α- und β-Dibromfluoren gehen beim Erwärmen unter ihren Schmelzpunkt, oder auch beim Abkühlen nach dem Schmelzen, in γ-Dibromfluoren über. Dieses löst sich leicht in Benzol und wandelt sich dabei zum Theil in α-, zum Theil in δ-Dibromfluoren um, während ein anderer Theil γ-$C_{13}H_8Br_2$ unverändert bleibt. δ-Dibromfluoren verwandelt sich, in trockenem Zustande, beim Erwärmen, sehr bald in γ-$C_{13}H_8Br_2$ (LEHMANN).

Tribromfluoren $C_{13}H_7Br_3$. *Darrstellung.* Man versetzt eine Lösung von Fluoren in CS_2 mit (3 Mol.) Brom (BARBIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.; 161—162°. In CS_2

und Benzol etwas schwerer löslich als α-Dibromfluoren. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Bromfluorenbromid $C_{13}H_9Br_3$. *Darstellung.* Man leitet mit Bromdampf gesättigte Luft in eine kalt gehaltene Lösung von Fluoren in CS_2 (BARBIER). — Hellgelbe, sehr glänzende, lange Nadeln. Löslich in Benzol. Entwickelt bei 150° HBr, ohne zu schmelzen. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HBr und α-Dibromfluoren.

Nitrofluoren $C_{13}H_9(NO_2)$. *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang Fluoren mit verd. Salpetersäure (1. Vol. rohe Säure, 2 Vol. Wasser) (BARBIER). — Dunkelrothes Pulver (aus Benzol-Alkohol).

Dinitrofluoren $C_{13}H_8(NO_2)_2 = (1)\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(4)\\C_6H_3(NO_2)(4)\end{matrix}\!>\!CH_2(2)$. *Darstellung.* Man trägt Fluoren in ein Gemisch gleicher Volume rauchender Salpetersäure und Eisessig ein (BARBIER). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—201° (F., SCH.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Schmilzt, nach BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 11, 849), unter stürmischer Zersetzung bei 255—260°. Giebt bei der Oxydation Dinitrodiphenylenketon $[C_6H_3(NO_2)]_2.CO$.

Diamidofluoren $C_{13}H_{12}N_2 = C_{13}H_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrofluoren mit Zinn und Salzsäure; entsteht, neben Benzidin, bei der Destillation von Diamidodiphensäure mit gelöschtem Kalk: I. $(NH_2)_2.C_{12}H_6(CO_2H)_2 = (NH_2)_2.C_{12}H_6.CO + CO_2 + H_2O$; — II. $(NH_2)_2.C_{12}H_6.CO + H_4 = C_{13}H_8(NH_2)_2 + H_2O$. — Bei der Destillation des aus Dinitrophenanthrenchinon dargestellten Reduktionsproduktes mit Natronkalk (SCHULTZ, *A.* 203, 99). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol. Wird von Oxydationsmitteln leicht verändert. Liefert mit Aethylnitrit Fluoren. Das in kleinen Blättchen krystallisirende Sulfat löst sich schwer in Wasser.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 250°.

2. **γ-Methylendiphenylen** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der δ-Modifikation, beim Durchleiten eines äquivalenten Gemisches von Benzol und Toluol durch ein dunkelrothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 708). — Schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 295°; Dampfdichte = 84,4 (ber. = 83 für H = 1). Mäßig löslich in heißem Alkohol oder heißem Eisessig; die Lösungen haben eine schwache blaue Fluorescenz. Leicht löslich in Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

Pikrat $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blutrothe Nadeln. Schmelzp.: 79—81°.

Dibrommethylendiphenylen $C_{13}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes (C.). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln oder Oktaëdern; die Nadeln wandeln sich allmählich in Oktaëder um. Schmelzp.: 162°. Sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether.

3. **δ-(p-)Methylendiphenylen** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2$. *Bildung.* Siehe γ-Methylendiphenylen (CARNELLEY). — Wird von den Beimengungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, da es in Alkohol viel weniger löslich ist als jene. CARNELLEY hält diesen Kohlenwasserstoff für identisch mit jenem, der bei der Destillation von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure entsteht. Nach ZAGUMENNY ist Letzterer aber Tetraphenyläthan $(C_{13}H_{11})_2$. — Schmale Tafeln. Schmelzp.: 205°; Siedep.: 320°. Dampfdichte = 86,2 (ber. = 83, für H = 1). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

4. **Sequoien** $C_{13}H_{10}$. *Vorkommen.* In den Nadeln des californischen Riesenbaumes (Sequoia gigantea Torr.) (LUNGE, STEINKAULER, *B* 13, 1656). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Wasser destillirt, das erste Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand aus wässriger Essigsäure umkrystallisirt. — In dem später überdestillirenden Wasser sind flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Kleine Blättchen. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 290—300°. Fluorescirt schwach bläulich. Geruchlos (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2203). Unlöslish in kaltem Vitriolöl; löst sich darin beim Erwärmen. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein krystallisirtes Nitroderivat. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein bei 170° schmelzender Körper $C_{13}H_{10}O_2$ (?), der sich sehr schwer in Benzol löst und daraus in feinen Prismen krystallisirt; der Körper löst sich nicht in Alkalien.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{10}$ aus Phtalsäure und Benzpinakolin. *Bildung.*

Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Benzophenon u. s. w., bei der Destillation von phtalsaurem Calcium und ist in dem oberhalb 360° siedendem Antheile des Destillates enthalten (MILLER, Ж. 11, 260). Bei längerem Erhitzen von α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ mit Natronkalk auf 350—380° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1397). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol, kaltem Eisessig und Ligroïn; ziemlich leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Ist vielleicht identisch mit Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{12}$.

1. **Stilben** (Toluylen) $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von Bittermandelöl über Natrium (WILLIAMS, *Z.* 1867, 432). Beim Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (LIPPMANN, HAWLICZEK, *J.* 1877, 405). Bei der trocknen Destillation von Benzylidensulfür $C_6H_5.CHS$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 616), von Benzylsulfid oder Benzyldisulfid (MAERKER, *A.* 136, 91). Aus Dibenzyl ($C_6H_5.CH_2$)$_2$ beim Durchleiten durch ein glühendes Roht: $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8$ (Toluol) (DREHER, OTTO, *A.* 154, 177) oder beim Behandeln mit trocknem Chlor oder Brom in der Wärme (KADE, *J. pr.* [2] 19, 464). Bei der trocknen Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 134). Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 80). Beim Ueberleiten der Dämpfe von Dibenzyl oder von Toluol über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Bei längerem Kochen von Toluol mit PCl_5 (LANGE, *B.* 8, 502). Beim Glühen von Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 990). Beim Erhitzen von Tolan $C_{14}H_{10}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° (BARBIER, *J.* 1874, 421). Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei $(C_6H_5.CH_2.CO_2)_2Pb$ mit Schwefel (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 390). — *Darstellung.* Man lässt Toluol (alle 10 Sekunden 1 Tropfen) auf Bleioxyd tropfen, das in eisernen Röhren auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (LORENZ, *B.* 7, 1096; 8, 1455). — Man erhitzt β-Benzthioaldehyd mit 8—12 Thln. reducirten Kupferfeilpulvers (KLINGER, *B.* 10, 1878). — Man destillirt rohes Benzylsulfid so lange noch bei nicht zu starker Hitze, flüchtige Produkte übergehen. Im Rückstande hinterbleiben Thionessal und Tolallylsulfür (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 333; FORST, *A.* 178, 373).

Große, monokline Tafeln (VOM RATH, *B.* 5, 624). Schmelzp.: 124° (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 1314). Siedep.: 306—307° (i. D.) (GRAEBE, *A.* 167, 158). Dampfdichte = 6,02 (ber. = 6,22) (WILLIAMS). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Toluol und Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (GRAEBE, *B.* 6, 126). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Bittermandelöl und Benzoësäure; geht beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 150° in Dibenzyl über (LIMPRICHT, SCHWANERT.) Stilben verbindet sich direkt mit Brom; gießt man Brom in eine Lösung von Stilben, in (wasserhaltigem?) Aether, so entstehen, neben Stilbenbromid, Bromstilben und Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2$ (s. Benzil) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Eine alkoholische Lösung von Stilben nimmt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine rothe Färbung an (KADE, *J. pr.* [2] 19, 467).

Pikrylchloridstilben $C_{14}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl = C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$ mit PCl_5 (ZININ, *A.* 149, 375). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt; giebt mit alkoholischem Kali Tolan $C_{14}H_{10}$.

Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in geschmolzenes Dibenzyl (KADE). — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether.

Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ — s. Dibenzyl S. 1243.
Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
Trichlorstilben $C_{14}H_9Cl_3$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
Chlorstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$ — s. S. 1243.

Bromstilben $C_{14}H_{11}Br = C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$. *Darstellung.* Bei der Destillation von Stilbenbromid $C_{14}H_{12}.Br_2$ oder beim Behandeln desselben mit alkoholischem Kali; wird auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Stilbenbromid erhalten (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 340). — Säulen. Schmelzp.: 25° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 72). Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Silberacetat das Acetat $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, mit alkoholischem Kali: Tolan $C_{14}H_{10}$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 180°: Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$.

Dibromstilben $C_{14}H_{10}Br_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.
Stilbenbromid $C_{14}H_{12}Br_2$ — **Bromstilbenbromid** $C_{14}H_{11}Br_3$ — s. Dibenzyl S. 1244.

Dinitrostilben $C_{14}H_{10}(NO_2)_2 = [C_6H_4(NO_2).CH]_2$. *Darstellung.* Man vermischt eine warme alkoholische Lösung von Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2),CH_2Cl$ mit überschüssiger wässriger Kalilauge und krystallisirt die hierbei ausgefällten Flocken aus Nitrobenzol um. $2C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = [C_6H_4(NO_2).CH]_2 + 2HCl$ (STRAKOSCH, *B.* 6, 328). — Gelbe, grünschimmernde Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt in gelben Blättern. Sehr wenig löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Nitrobenzol und in heifsem Eisessig.

Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Bei tropfenweisem Zusatz von je 7 g rauchender Salpetersäure zu einer stark gekühlten Lösung von je 1 g Stilben in 26 g Aether (LORENZ, *B.* 7, 1097). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° oder mit Salzsäure auf 150° in Benzoësäure, Nitrobenzol, Stickoxyd und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz (LORENZ, BLUMENTHAL, *B.* 8, 1050).

Kocht man die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$ mit Alkohol, so löst sie sich schliefslich auf und aus der Lösung krystallisiren gelbe, seideglänzende Nadeln einer **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_3O_4$. Dieselbe schmilzt bei 57—73° (je nach dem die Zersetzung durch Kochen mit Holzgeist, Weingeist, Propyl- oder Isobutylalkohol bewirkt wurde). Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Nitroamidostilben $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 6, 329). — Purpurrothe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Zerfällt in der Wärme, und mit Wasser in Berührung, in HCl und freies Nitroamidostilben.

Diamidostilben $C_{14}H_{14}N_2 = [C_6H_4(NH_2).CH]_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (STRAKOSCH). — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Grofse Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Stilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Stilben in Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 335). — Syrup. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{14}H_{10}S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt.

2. **Diphenyläthylen** $(C_6H_5)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylchloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1409). Entsteht, neben einem oberhalb 350° siedenden Körper, beim Behandeln eines Gemenges von Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ und Benzol mit Chloraluminium (DEMOLE, *B.* 12, 2245). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 277° (H.). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Reduktionsprodukt. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom; die Additionsprodukte sind aber sehr unbeständig und zerfallen leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte des Diphenyläthylens.

Diphenyldichloräthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Diphenyläthylen und destilliren des Produktes $(C_{14}H_{12}.Cl_2)$(HEPP). Bei der trockenen Destillation oder beim Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung (BAEYER, *B.* 6, 223). — Grofse, fehr flache, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Benzol (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6. 987).

Dichlordiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2.C:CH_2$. *Darstellung.* Bei der Destillation von Dichlordiphenyläthylchlorid $(C_6H_4Cl)_2.CH.CH_2Cl$ (HEPP, *B.* 7, 1419). — Flüssig. Siedep.: 280—285°. Schwer oxydirbar. Verbindet sich langsam mit Brom.

Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°.

Diphenylbromäthylen $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.C:CHBr$. *Darstellung.* Eine Lösung von Diphenyläthylen in CS_2 absorbirt 1 Mol. Brom; die Lösung entwickelt sehr bald HBr und hält dann Diphenylbromäthylen (HEPP). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 50°. Siedet oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Aceton. Verbindet sich nicht mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch äufserst schwer angegriffen.

Diphenyldibromäthylen $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.C:CBr_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIEDT). — Lange Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 83°. Siedet unter schwacher Zersetzung oberhalb 300°.

Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit Brom.

Dibromdiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Dibromdiphenyltrichloräthan $(C_6H_4Br)_2.CH.CCl_3$ mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, B. 7, 1180). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Polydiphenyläthylen (?) $(C_{14}H_{12})$x. *Bildung.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, neben Diphenyläthylen, beim Kochen von Diphenylchloräthan mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, B. 7, 1412). — Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 190°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom.

3. **Anthracenhydrür** — siehe Anthracen.

4. **Phenyl-p-Tolyläthylen** $C_{15}H_{14} = C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzyl-p-Tolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (MANN, B. 14, 1646). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 117°. Siedet unzersetzt. Nicht leicht löslich in Alkohol, aber sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

5. **Kohlenwasserstoffe** $C_{16}H_{16}$.

1. **Ditolyläthylen** $(CH_3.C_6H_4)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolylchloräthan $(C_7H_7)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali (HEPP, B. 7, 1413). — Oel. Siedep.: 304—305°. Wird von Chromsäuregemisch in Ditolylketon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ (Schmelzp.: 94°) übergeführt. Absorbirt 1 Mol. Brom; das gebildete Additionsprodukt zerfällt aber sofort in HBr und Ditolylbromäthylen.

Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (O. FISCHER, B. 7, 1191). — Lange, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 2 Thln. Aether und in 35 Thln. Alkohol.

2. **Dimethylstilben** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Ditolylchloräthan für sich oder von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, HEPP, B. 6, 1504). — Blättchen. Schmilzt bei 176—177°, unter vorherigem Erweichen. Destillirt oberhalb 300°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, in CS_2 und Aether, aber weniger als Stilben. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure p-Toluylsäure und mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure.

Bromid $C_{16}H_{16}.Br_2$. Wird durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylstilben in CS_2 erhalten (G., H.). — Sehr kleine glänzende Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 207—208°. Bräunt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in CS_2, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in HBr und Ditolylacetylen $C_{16}H_{14}$.

3. **Aethylanthracenhydrür** $C_6H_4\langle{}^{CH(C_2H_5)}_{CH_2}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethyloxanthranol $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)OH}\rangle C_6H_4$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,27) (LIEBERMANN, B. 13, 1600; 14, 457). — Zähes Oel. Siedep.: 320° (cor.); spec. Gew. = 1,049 bei 18°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersersetzt. Fluorescirt stark blau. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Anthracen und bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpeteräure Anthrachinon. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht erst Aethyloxanthranol und dann Anthrachinon. Salpetersäure erzeugt Aethylanthrahydrürnitrit und Aethylnitroanthron.

Aethylanthrahydrürnitrit $C_{16}H_{13}N_3O_6 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)NO_2}_{C(NO_2)_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Aethylanthracenhydrür in 3 Vol. Eisessig wird allmählich und unter Abkühlung mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) versetzt und die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und wie Hydroanthracennitrit (S. 1263) gereinigt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, B. 14, 473). — Große Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 130°. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Bildung von Anthrachinon, Aethyloxanthranol, NO und Stickstoff. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° Aethylnitrosoanthron und bei 140° Aethyloxanthranol (S. Oxyketone). Wird von verdünnter Natronlauge nicht verändert.

Aethylnitrosoanthron $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)NO}_{CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Aethylanthrahydrürnitrit mit 6 Thln. Alkohol auf 120° (LIEBERMANN, LANDS-

HOFF). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkalien.

Aethylnitroanthron $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle^{C(C_2H_5)NO_2}_{CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Aethylanthrahydrürnitrits. Man fällt dieselbe mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (L., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 102°. Verhält sich gegen Natronlauge und Alkohol (bei 140°) wie Aethylanthrahydrürnitrit.

4. **Pyrenhexahydrür** — s. Pyren $C_{16}H_{10}$.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$.

1. **Tetramethyl-m-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von m-Dixylchloräthan $([CH_3]_2.C_6H_3)_2CH.CH_2Cl$ (erhalten aus m-Xylol, Dichloräther und Schwefelsäure) (HEPP, *B.* 7, 1416). — Glänzende Krystallsplitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Aether und CS_2. Giebt beim Kochen mit verd. Salpetersäure Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit Brom.

2. **Tetramethyl-p-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Dixylchloräthan (erhalten aus p-Xylol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Destillirt unzersetzt. In Lösungsmitteln weniger löslich als Tetramethyl-m-Stilben.

3. **Diäthylstilben** $C_2H_5.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Diäthylphenylchloräthan $(C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ (erhalten aus Aethylbenzol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP, *B.* 7, 1414). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Terephtalsäure. Nimmt direkt (1 Mol.) Brom auf.

4. **Isobutylanthracenhydrür** $C_{14}H_{10}(H.C_4H_9)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Isobutyloxanthranol mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,27) (LIEBERMANN, WALDER, *B.* 14, 462). — Dickflüssiges, stark fluorescirendes Oel. Giebt beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte, zu Isobutyloxanthranol und beim Kochen quantitativ zu Anthrachinon oxydirt,

7. Isoamylanthracenhydrür $C_{19}H_{22} = C_{14}H_{10}(H.C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Kochen von Isoamyloxanthranol $C_6H_4\langle^{CO}_{C(C_5H_{11})(OH)}\rangle C_6H_4$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (LIEBERMANN, *B.* 13, 1600). — Oel. Siedet unter Zersetzung und Rückbildung von Anthracen gegen 350°; siedet unzersetzt bei 291—292° bei 570 mm. Spec. Gew. = 1,031 bei 18° (LANDSBERG, LANDSHOFF, *B.* 14, 457). Verhält sich ganz wie Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$.

8. Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cholsäure mit Zinkstaub wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_{24}H_{32}$ erhalten, das von 215—325° überdestillirt (DESTREM, *Bl.* 33, 317).

XXXV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

Entzieht man den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-16} zwei Atome Wasserstoff, so erhält man entweder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Derivate des Acetylens oder die eine Seitenkette schliefst sich wieder zu einem Benzolring und man erhält dem Naphtalin ähnliche Kohlenwasserstoffe.

$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5.C\,\vdots\,C.C_6H_5$ Tolan.
$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ Benzyltoluol	$C_6H_4\langle^{CH}_{CH}\rangle C_6H_4$ Anthracen.

Die Bildung von Tolan aus Stilben erfolgt wie jene von Acetylen aus Aethylen d. h. man behandelt das Stilbenbromid mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5 = C_6H_5.C:C.C_6H_5 + 2HBr.$$

Das gebildete Tolan besitzt natürlich das Vermögen direkt 4 Atome Brom aufzunehmen. Die Umwandlung von Benzyltoluol in Anthracen oder von Dibenzyl in Phenanthren wird durch starkes Erhitzen bewirkt, wie denn die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} überhaupt vorzugsweise in höherer Temperatur (bei der trocknen Destillation von Steinkohlen, harzreichem Holz u. s. w.) entstehen.

Das Zusammenwachsen der drei Benzolringe kann in der Weise erfolgen, dass der dritte Ring sich an die zwei äußersten Kohlenstoffatome des zweiten Ringes anschließt oder an zwei dem ersten Benzolringe näher gelagerte. Dem ersten Falle entspricht das Anthracen, dcm zweiten das Phenanthren.

Anthracen

Phenanthren.

Die Constitution der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ (Anthracen und Phenanthren) ist im Folgenden ausführlich erörtert. Sehr auffallend unterscheiden sich dieselben durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmittel. Während das Phenanthren leicht eine Monosulfonsäure liefert und ebenso ein Mononitroderivat, das durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, giebt Anthracen mit H_2SO_4 sofort eine Disulfonsäure. Mit Salpetersäure entsteht kein Mononitroderivat, sondern das Anthracen wird sofort oxydirt. Phenanthren liefert mit Chlor und Brom zunächst wenig beständige Additionsprodukte, die aber leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte zerfallen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthracen, werden zunächst die beiden Wasserstoffatome im mittleren Benzolring ersetzt. Die entstandenen Substitutionsprodukte verlieren bei der Oxydation aber das Haloïd und geben Anthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_4$. Auch bei der Oxydation, sowohl von Anthracen, wie von Phenanthren, werden zunächst die Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes angegriffen. Aus Anthracen entsteht das Diketon Antrachinon und aus Phenanthren zunächst ein Chinon $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C_2O_2$ und dann Diphensäure $HCO_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$.

1. **Anthracen** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ = Prismenformel des Anthracens: WEGSCHEIDER, *M.* 1, 918. — *Literatur:* AUERBACH. Das Anthracen. 2. Aufl. Braunschweig, 1880.

Bildung. Bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen, daher im Steinkohlentheer; beim Durchleiten der Dämpfe von Carbüren C_nH_{2n+2} (Petroleum) (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210), von Braunkohlentheer (LIEBERMANN, BURG, *B.* 11, 723), Fichtenholztheer (ATTERBERG, *B.* 11, 1222), Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 7, 113) durch eine glühende Röhre; beim Durchleiten von Toluol, Benzol mit Aethylen oder Styrol mit Aethylen durch eine glühende Röhre (BERTHELOT, *A.* 142, 254). Aus o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754), oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DORP, *A.* 169, 216). — Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° und Destilliren des Produktes (LIMPRICHT, *A.* 139, 308). Hierbei entsteht zunächst ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ (= $2C_6H_5.CH_2Cl - HCl$), welches bei der Destillation in Benzyltoluol und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Diese Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei der Destillation in Anthracen und Toluol (ZINCKE, *B.* 7, 278). Entsteht, neben Toluol, beim Behandeln von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 726). $3C_7H_7Cl = C_{14}H_{10} + C_7H_8 + 3HCl$. Bei der Destilla-

tion von Benzylphenol mit P_2O_5. $2C_6H_5.CH_2.C_6H_4(OH) = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_5(OH) + H_2O$ (PATERNÒ, FILETI, *B.* 6, 1202). Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natrium entsteht ein Gemenge von Anthracen und Anthracenhydrür (JACKSON, WHITE, *B.* 12, 1965; *Am.* 2, 391). Beim Erhitzen mit Zinkstaub von Alizarin oder Purpurin (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297), von o-Phenyltolylketon (BEHR, DORP, *B.* 7, 17). — *Darstellung.* Die bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oele werden für sich destillirt. Sobald das Destillat beim Erkalten zu erstarren anfängt, wird es besonders aufgefangen. Man erhält ein gelbgrünes „Schmierfett", das man destillirt und dann bei 340 bis oberhalb 360° getrennt auffängt. Dieser Antheil wird wiederum erhitzt und alles unter 350° Siedende abdestillirt. Den Retortenrückstand krystallisirt man wiederholt aus kochendem Xylol um und presst jedesmal das beim Erkalten auskrystallisirende Anthracen ab. Dann wird aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt (BERTHELOT, *Bl.* 8, 232). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1187. — Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kann man auch das Anthracen in Benzol lösen und an die Sonne stellen. Die ausgeschiedenen Krystalle liefern, nach dem Schmelzen, vollkommen weifses Anthracen (FRITZSCHE, *J.* 1868, 404). — Durch Waschen mit Ligroïn, CS_2, nach ZEIDLER (*A.* 191, 288) am besten mit Essigäther, können dem Rohanthracen die Beimengungen entzogen werden. Das mit Essigäther gewaschene Produkt wird mit Eisessig behandelt, wobei ein sehr schwer löslicher Antheil zurück bleibt und reines Anthracen aus der Lösung krystallisirt (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). — Zur raschen Gewinnung reinen Anthracens stellt man aus (reinem) Anthrachinon Dihydroanthranol $C_{14}H_{11}(OH)$ dar und zerlegt dies durch Kochen mit Wasser u. s. w. (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 146). — WARTHA (*B.* 3, 548) erhielt beim Erhitzen von Anthracen mit Schwefel ein sehr reines Präparat.

Bestandtheile des Rohanthracens: ZEIDLER, *A.* 191, 285.

Blättchen oder monokline Tafeln (KOKSCHAROW, *J.* 1867, 601). Besitzt nur im vollkommen reinem Zustande eine violette Fluorescenz; die kleinste Menge von beigemengtem gelben Chrysogen hebt die Fluorescenz auf. Wandelt sich beim Stehen in einer Benzollösung, an der Sonne, in Paraanthracen um. Schmelzp.: 213°; siedet etwas oberhalb 360° (GRAEBE, LIEBERMANN). Von Oxydationsmitteln (CrO_3) wird Anthracen in Anthrachinon übergeführt. Chlor und Brom lagern sich erst an das Anthracen direkt an und bilden dann Substitutionsprodukte. Jodderivate des Anthracens sind nicht bekannt; beim Behandeln von Anthracen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht Anthrachinon (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). Auch die Darstellung von Nitroderivaten gelingt nicht, die Salpetersäure wirkt blos oxydirend und erzeugt Anthrachinon. N_2O_3 in eine essigsaure Anthracenlösung geleitet erzeugt Salpetersäureanthracen und mit NO_2 entsteht Untersalpetersäureanthracen. Beim Kochen von Anthracen mit mäfsig starker Salpetersäure wird Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reaktiv) gebildet. Von Natriumamalgam wird Anthracen in Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Anthracenhydrür und dann Anthracenhexahydrür. Erhitzt man Anthracen mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 280°, so erhält man Toluol, neben wenig Anthracenhydrür. Nimmt man 100 Thle. Jodwasserstoffsäure, so wird hauptsächlich der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$ gebildet, neben einem halbfesten Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$ (?), der noch nicht bei 360° siedet und einer kleinen Menge Heptan C_7H_{16} (BERTHELOT). — In conc. Schwefelsäure löst sich Anthracen unter Bildung von Disulfonsäuren.

Löslichkeit des Anthracens. Es lösen bei 15° 100 Thle.:

Alkohol (spec. Gew. = 0,800)	0,591 Thle.	Schwefelkohlenstoff	1,478	Thle. Anthracen
„ „ „ = 0,830)	0,491 „	Eisessig	0,444	„ „
„ „ „ = 0,840)	0,460 „	Benzol	1,661	„ „
Aether	1,175 „	Ligroïn	0,394	„ „
Chloroform	1,736 „			(VERSMANN, *J.* 1874, 423).

100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 16° . . . 0,076 Thle.
„ „ „ „ „ „ Siedehitze 0,83 „
100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° . . 0,92 Thle.
„ „ „ „ „ Siedehitze 12,94 „
(BECHI, *B.* 12, 1978).

Fluorescenz der Anthracenderivate. Diejenigen Derivate fluoresciren, in welchen die Gruppe $\langle{CM \atop CM}\rangle$ vorkommt, wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet. Derivate mit der Gruppe $\langle{CO \atop CO}\rangle$ oder mit $C_6H_5 {\gtrless} {C(OH) \atop CO} >$ fluoresciren nicht (LIEBERMANN, *B.* 13, 913).

Absorptionsspektrum der Anthracenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 162.

Erkennung des Anthracens. Man stellt Antrachinon dar (siehe quant. Bestimmung), erhitzt dasselbe mit rauchender Schwefelsäure und schmilzt das Baryumsalz der Antrachinondisulfonsäure mit Kali. Hierdurch wird Alizarin gebildet (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 326). — Charakteristisch für das Anthracen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und mit Dinitroanthrachinon (s. dieses).

Quantitative Bestimmung. 1 g Rohanthracen wird im Kölbchen, am Kühler, mit 45 ccm Eisessig aufgekocht und dann tropfenweise, innerhalb zweier Stunden, und unter fortwährendem Kochen, eine Lösung von 15 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser zugesetzt. Ist alle Chromsäure eingetragen, so kocht man noch 2 Stunden lang, lässt 12 Stunden stehen, giefst 400 ccm Wasser hinzu, lässt 3 Stunden stehen und filtrirt das Antrachinon ab. Dasselbe wird erst mit reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem und zuletzt mit reinem, heifsem, Wasser gewaschen. Nun spritzt man das Antrachinon in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und digerirt es 10 Min. lang mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 68° Baumé) bei 100°. Die Lösung wird in eine flache Schale gestellt und bleibt, behufs Wasseranziehung, 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen. Dann giefst man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt das Antrachinon ab, wäscht es wieder mit reinem, dann mit kalihaltigem und schliefslich wieder mit reinem Wasser, spritzt es in eine Schale, trocknet bei 100° und wägt. Nach dem Wägen wird das Antrachinon durch Erhitzen verflüchtigt und die Asche zurückgewogen. 1 Mol. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ entspricht 1 Mol. Anthracen (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *Fr.* 16, 61).

Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer: NICOL, *Fr.* 14, 318.

Constitution des Anthracens. Die drei Kohlenwasserstoffe Benzol C_6H_6, Naphtalin $C_{10}H_8$ und Anthracen $C_{14}H_{12}$ unterscheiden sich, in ihrer Zusammensetzung, um nC_4H_2. Da nun das dem Benzol analoge Naphtalin als eine Aneinanderlagerung von 2 aromatischen Kernen (Sechsecken) erscheint, so ist die einfachste Annahme, sich das Anthracen als eine Vereinigung von drei Sechsecken zu denken. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Anthracen, in der That, eine grofse Uebereinstimmung mit dem Benzol und namentlich mit dem Naphtalin. — Das Zusammenwachsen der 3 Sechsecke kann symmetrisch (Anthracen) und unsymmetrisch (Phenanthren) erfolgen. Dass im Anthracen die Lagerung der Kohlenstoffatome eine symmetrische ist, d. h. dass die, die beiden Sechsecke zusammenhaltenden, zwei Kohlenstoffatome in der o-Stellung zu jedem Sechsecke sich befinden, folgt aus der Bildungsweise des Anthracens und namentlich des Anthrachinons.

o-Benzyltoluol geht, in der Hitze, unter Wasserstoffverlust in das Anthracen über:

CH CH$_2$ CH
CH C C CH
CH a b CH
C$_1$H C
CH CH$_3$ CH

Hierbei verliert das Sechseck a ein Atom Wasserstoff bei 1 und ein Atom Wasserstoff aus der Verbindungsgruppe CH_2; das Sechseck b verliert zwei Wasserstoffatome aus der Seiten- kette CH_3.

Aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid führt die Elimination aller Bromatome und zweier Wasserstoffatome zum Anthracen:

CH CH$_2$Br CH
CH C CBr CH
CH CH
CBr C
CH CH$_2$Br CH

Aus Bromphtalsäureanhydrid kann man, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure darstellen:

Br, CO, O, CO + [Benzol] = H_2O + Br, CO, a, b, 1, CO_2H, 2

In der Bromphtalsäure und also in der Brombenzoylbenzoësäure befinden sich natürlich die Gruppen CO und CO_2H in der o-Stellung zu einander. Erhitzt man die Brombenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl auf 180°, so entsteht Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2$ und es ist nun zu beweisen, dass das austretende Molekül Wasser gebildet wird aus dem Hydroxyl der Carboxylgruppe in a und dem Wasserstoffatome 1 in b.

Das erhaltene Bromanthrachinon giebt beim Erhitzen mit Aetzkali (Erythro-) Oxyanthrachinon und dieses, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure (PECHMANN, *B.* 12, 2126).

Br, CO, a, b, CO
Bromanthrachinon

OH, CO, a, b, CO
Oxyanthrachinon

Bei der Oxydation von Oxyanthrachinon wird das Sechseck a zerstört, denn im entgegengesetzten Falle müsste, bei der Oxydation, Oxyphtalsäure gebildet werden. Damit ist aber bewiesen, dass im Oxyanthrachinon beide CO-Gruppen in der o-Stellung, im Sechseck b, enthalten sind. Da nun Anthrachinon durch Auswechslung seines Sauerstoffes gegen 2 Atome Wasserstoff (durch Glühen mit Zinkstaub) in Anthracen übergeführt werden kann, so ergiebt sich aus der Constitution des Anthrachinons auch jene des Anthracens.

Paraanthracen. *Darstellung.* Man stellt eine kaltgesättigte Lösung von Anthracen an die Sonne und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol (FRITZSCHE, *Z.* 1867, 290). — Kleine prismatische Krystalle. Schmilzt bei 244° (GRAEBE, LIEBERMANN) und geht dabei in gewöhnliches Anthracen über. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Viel beständiger als Anthracen. Wird von Brom (bei 100°) und von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und wandelt sich, beim Erwärmen damit, in Anthracen und Anthrachinon um. Auch beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure wird allmählich Anthrachinon gebildet. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 248).

Additionsprodukte des Anthracens. Pikrinsaures Anthracen $C_{14}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man trägt Anthracen in eine bei 30—40° gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung ein (BERTHELOT, *Bl.* 7, 34). — Rubinrothe, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 138° (GRAEBE). Wird durch viel Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in Benzol.

Trinitroanilinanthracen $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 165—170° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthracen mit HJ oder beim Behandeln einer alkoholischen Anthracenlösung mit Natriumamalgam (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 265). — Lässt sich am leichtesten darstellen durch einstündiges Kochen von 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 6 g weißem Phosphor (TOPF, LIEBERMANN, *B.* 9, 1201). — Große, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—108°; Siedep.: 313° (GRAEBE). Sublimirt in Nadeln. Zerfällt, durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Riecht, namentlich in der Wärme, eigenthümlich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das feste Anthracenhydrür fluorescirt nicht, die Lösungen besitzen aber eine blaue Fluorescenz. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu Anthrachinon oxydirt. Mit trocknem Brom entsteht Dibromanthracen. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entweicht SO_2, während zugleich Anthracen regenerirt wird. Eine Anthracenhydrürsulfonsäure kann auf indirektem Wege erhalten

werden. Liefert mit conc. Salpetersäure Hydroanthracennitrit und dann Dinitroanthron.

Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Anthracenhydrür mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 15 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 10—12 Stunden lang auf 200—220° (GRAEBE, LIEBERMANN, *Spl.* 7, 273). — Blättchen. Schmelzp.: 63°; Siedep.: 290°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Ist gegen Salpetersäure viel beständiger als Anthracenhydrür.

Anthracenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Anthracen in CS_2. (PERKIN, *Bl.* 27, 465). — Nadeln (aus Benzol). Wenig löslich in Benzol, CS_2, Alkohol, Aether. Sehr unbeständig; verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Chloranthracen über. (ANDERSON, *A.* 122, 306.)

Chloranthracen $C_{14}H_9Cl$. Lange goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (PERKIN). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Pikrinsäure eine in scharlachrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Dichloranthracen $C_{14}H_8Cl_2$. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Chloranthracen in einer Chloratmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur (LAURENT, *A.* 34, 294); beim Behandeln von Anthracen mit Chlor bei 100° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 282.) — Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 209° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 137). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt.

Dichloranthracendichlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_2 = C_6H_4\langle{CCl_2 \atop CCl_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Anthracen entsteht zunächst Dichloranthracen und dann $C_{14}H_8Cl_4$ (SCHWARZER, *B.* 10, 377). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 170°, in HCl und Trichloranthracen. Liefert beim Behandeln mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischen Kali oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr nur Anthrachinon.

Dichloranthracentetrachloride $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. 1. α-Tetrachlorid. *Darstellung:* Durch anhaltendes Behandeln von Anthracen mit Chlor erst in der Kälte und dann bei 230°. (DIEHL, *B.* 11, 174). — Hellgelbe, miskroskopische Krystallkörner. Schmilzt unter Zersetzung bei 141—145°. Leicht löslich in Benzol und Aether, weniger in Alkohol und Eisessig. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Tetrachloranthracen.

2. β-Dichloranthracentetrachlorid. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit PCl_5 auf 180° (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1588). — Nadeln (aus Ligroïn-Benzol). Schmelzp.: 205—207°. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Tetrachloranthracen.

Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dichloranthracendichlorid mit alkoholischem Kali (SCHWARZER, *B.* 10, 378). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von kochender Salpetersäure äußerst langsam angegriffen.

Durch Erhitzen von Antrachinon mit PCl_5 erhielten GRAEBE und LIEBERMANN (*A.* 160, 126) ein Trichloranthracen, das in gelben Nadeln krystallisirte, unzersetzt sublimirte und sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol löste.

Tetrachloranthracen $C_{14}H_6Cl_4$. 1. α-Tetrachloranthracen. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 283). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Wenig löslich in Alkohol, etwas reichlicher in heißem Benzol, kaum in kaltem. Wird von Salpetersäure zu Dichloranthrachinon oxydirt.

2. β-Tetrachloranthracen. *Darstellung.* Durch Kochen von β-Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1589). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure ein krystallisirtes Dichloranthrachinon.

Hexachloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Man behandelt Anthracen mit Chlor, in Gegenwart von Antimonchlorid (BOLAS, *J.* 1873, 392; DIEHL). — Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unzersetzt bei 320—330° (D.) Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, kaltem Benzol, leichter löslich in heißem Benzol und $CHCl_3$, am leichtesten in CS_2 und Nitrobenzol. Wird von Salpetersäure und alkoholischem Kali nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Tetrachloranthrachinon.

Heptachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$ mit $SbCl_5$ auf 260° (DIEHL). — Sublimirt in kleinen, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°.

Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; ziemlich löslich in heifsem Toluol oder $CHCl_3$, leichter in Nitrobenzol und Ligroïn. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen.

Oktochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von gechlortem Anthracen mit $SbCl_5$ auf 275—280. (DIEHL). — Sublimirt in federartigen Krystallen. Schmilzt nicht bei 350°. Löst sich nur etwas in Nitrobenzol, CS_2 und Ligroïn.

Beim Erhitzen der gechlorten Anthracene mit $SbCl_5$ auf 280—300° werden nur Perchlorbenzol und CCl_4 erhalten (RUOFF, *B.* 9, 1488).

Anthracenbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 464). — Kleine, farblose, glänzende Krystalle. Wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt sehr leicht in HBr und Bromanthracen.

Bromanthracen $C_{14}H_9Br$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ (PERKIN). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig, weniger in Alkohol. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung.

Dibromanthracen $C_{14}H_8Br = C_6H_4C_2Br_2.C_6H_4$. 1. α-Dibromanthracen. *Darstellung.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine Lösung von Anthracen in CS_2. (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 275). — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 221°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, leichter in heifsem. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, im Rohr, Anthracen, neben Aldehyd und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt von rauchender Salpetersäure iu Nitro-, resp. Dinitroanthrachinon.

2. Isodibromanthracen. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (MILLER, *A.* 182, 367). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon.

Dibromanthracenbromid $C_{14}H_8Br_2.Br_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von freiem Anthracen mit Brom (ANDERSON, *A.* 122, 304) oder besser durch Behandeln von Dibromanthracen mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN). — Dicke, farblose Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kalten Benzol, reichlicher in kochendem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in Brom, HBr und Tribromanthracen und beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HBr und Tetrabromanthracen.

Tribromanthracen $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracenbromid auf 200° (GRAEBE, LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt bei der Oxydation Bromanthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Bromanthrachinon u. a. Körper (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979).

Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_8Br_2.Br_4$ mit alkoholischem Kali (ANDERSON). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 254° GRAEBE, LIEBERMANN). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in kochendem Xylol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon; mit rauchender Salpetersäure entsteht Bromnitroanthrachinon.

Tetrabromanthracenbromid $C_{14}H_6Br_4.Br_4$. *Darstellung.* Tetrabromanthracen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1212). — Prismen (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°; zersetzt sich beim Erwärmen in Brom, HBr und Pentabromanthracen. Schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten in CS_2, der davon 1% aufnimmt. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Hexabromanthracen zerlegt. Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure Tetrabromdinitroanthrachinon.

Pentabromanthracen $C_{14}H_5Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ auf 230° (HAMMERSCHLAG). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und CS_2.

Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$. 1. α-Hexabromanthracen. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod (DIEHL, *B.* 11, 178). — Sublimirt in hellgelben Flocken. Schmelzp.: 310—320°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird von Oxydationsmitteln leicht zu Tetrabromantrachinon (Schmelzp.: 295—300°) oxydirt.

2. Isohexabromanthracen. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ mit alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG). — Goldgelbe Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmilzt nicht bei 370°. Sublimirbar. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation ein Tetrabromanthrachinon, das noch nicht bei 370° schmilzt.

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod, im Rohr, auf 200° (DIEHL). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt

nicht bei 350°. Wenig löslich in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von $CHCl_3$ und CS_2. Sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel.

Oktobromanthracen $C_{14}H_2Br_8$. *Darstellung.* Durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod oberhalb 360° (DIEHL). — Sublimirt in dunkelgelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Kochendes Nitrobenzol oder Anilin nehmen sehr wenig auf.

Dichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$. *Darstellung.* Man setzt Dichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen aus (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Atlasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt bei 190° in Brom, HBr und Dichlorbromanthracen und beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dichlordibromanthracen.

Dichlorbromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichloranthracentetrabromid auf 180—190° (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Kleine, grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlordibromanthracen $C_{14}H_6Cl_2Br_2$. *Darstellung.* Aus $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$ und alkoholischem Kali (SCHWARZER). — Kleine gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 251—252°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Salpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.HNO_3$. *Darstellung.* Man leitet in eine 20° warme, übersättigte Lösung von Anthracen in Eisessig, längere Zeit und in raschem Strome, salpetrige Säure ein, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol um (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1585). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter Entwickelung salpetriger Dämpfe bei 125°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Ziemlich leicht zersetzlich. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Nitrosoanthron und Nitrosohydranthron.

Untersalpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. *Darstellung.* Man leitet NO_2 in ein Gemenge von 1 Thl. Anthracen und 4 Thln. Eisessig bei 10—15° und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus Toluol um (LIEBERMANN, LINDEMANN). Nach LEEDS (*B.* 14, 484) entsteht bei dieser Reaktion, fast quantitativ, Antrachinon. — Kleine Blätter. Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol. Liefert beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Kochen mit alkoholischer Anilinlösung Nitrosoanthron.

Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salpetersäure- oder Untersalpetersäureanthracen mit Alkali (LIEBERMANN, LINDEMANN). $C_{14}H_{10}.HNO_3 = C_{14}H_9NO_2 + H_2O$. — $C_{14}H_{10}.N_2O_4 = C_{14}H_9NO_2 + HNO_2$. Scheidet sich auch beim Stehen der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Alkalien. Sehr beständig. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Antrachinon. Geht durch Reduktion mit Zinn und Essigsäure in Nitrosohydranthron über; setzt man der Essigsäure etwas rauchende Salzsäure zu, so erfolgt Bildung von Anthracen und Anthracenhydrür.

Nitrosohydranthron $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop CH(NO)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrosoanthron, beim Behandeln von Salpetersäureanthracen mit Alkalien; beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zinn und Essigsäure. Scheidet sich beim Stehen der essigsauren Mutterlaugen von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus (LIEBERMANN, LINDEMANN). — Fleischfarbener Niederschlag. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt bei der Oxydation Anthrachinon. — $Na.C_{14}H_{10}NO_2$. Lange, gelbe Nadeln. Schwer löslich in conc. Natronlauge.

Tetrabromtetraimidoazoanthracen $C_{28}H_{14}Br_4N_6 = C_6H_4(C.NH)_2.C_6HBr_2.N:N.C_6HBr_2(C.NH)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromnitroanthrachinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1335). — Sublimirt in hellrothen Nadeln. Schmelzp.: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Hydroanthracennitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop C(NO_2)_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* In die rasch zum Erkalten gebrachte Lösung von 20 g Anthracendihydrür in 60 g kochendem Eisessig giefst man, unter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g farbloser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 20 g Eisessig. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Eisessig, dann mit wenig Alkohol gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und in möglichst wenig Benzol von höchstens 40° gelöst und durch Ligroïn gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 467). — Kleine, wasserklare, rosettenartig gruppirte Krystalle. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd bei 125°. Isomer mit Untersalpetersäureanthracen (s. oben). Löst sich beim

Kochen mit verdünnter Kalilauge größtentheils, mit tief gelbrother Farbe, dabei Nitrosonitroanthron und Nitrosooxanthranol liefernd. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Nitrosonitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(N_2O_3)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Ist das in Alkali unlösliche Spaltungsprodukt des Hydroanthracennitrits durch verdünnte, kochende Kalilauge (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 263°. Beständig. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entstehen NH_3, Anthrachinon und Anthranol.

Nitrosooxanthranol $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)(NO)}\rangle C_6H_4$ (?) (s. Oxyketone). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von siedender, verdünnter Kalilauge auf Hydroanthracennitrirt und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Rothgelbe Flocken. Sehr unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig. Ist in alkalischer Lösung viel beständiger. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Dinitroanthron $C_{14}H_8N_2O_5$. *Bildung.* Scheidet sich aus der Mutterlauge von der Darstellung des Hydroanthracennitrits, bei längerem Stehen, aus (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Unlöslich in Alkalien.

Anthracensulfonsäuren. Die Anthracensulfonsäuren gehen beim Kochen mit roher Salpetersäure in Anthrachinonsulfonsäuren über (LIEBERMANN, *B.* 12, 1288).

Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9(SO_3H)$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium $C_{14}H_7O_2(SO_3Na)$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und weißem Phosphor (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* 12, 589) oder bei längerem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47) entsteht anthracensulfonsaures Natrium. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Beim Schmelzen der Säure mit Kali wird Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ gebildet.

Salze: LIEBERMANN, HÖRMANN. — $Na.C_{14}H_9SO_3 + 4H_2O$. Kleine glitzernde Schuppen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Beim Fällen einer kochenden Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker fällt ein unlösliches, basisches Salz aus. Die Mutterlauge scheidet Blätter des neutralen Salzes ab.

GRAEBE und LIEBERMANN (*B.* 1, 187) erhielten beim Erwärmen von Anthracen mit wenig Vitriolöl auf 100° eine Anthracensulfonsäure, deren Bleisalz in gelblichweißen Säulen krystallisirte.

Nach LINCKE (*J. pr.* [2] 11, 223) entstehen beim Erwärmen von 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° zwei isomere Anthracensulfonsäuren, welche sich durch Darstellung der Bleisalze trennen lassen: erst krystallisirt das Salz der β-Säure. Beim Schmelzen mit Kali geben beide Monosulfonsäuren zwei isomere Anthrole $C_{14}H_9(OH)$.

Die α-Anthracensulfonsäure entsteht in viel größerer Menge; ihre Salze sind leichter löslich als jene der β-Säure. — Die freie Säure krystallisirt in Tafeln oder Säulen und löst sich in heißem Wasser nicht viel reichlicher als in kaltem. — Das Natriumsalz bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Plättchen. — $Ba(C_{14}H_9SO_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Blättchen, sehr leicht löslich in heißem Wasser.

β-Anthracensulfonsäure krystallisirt in langen hellgelben Säulen. — Das Natriumsalz bildet lange, gelbliche Säulen und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

LIEBERMANN (*B.* 12, 592) fand die Versuche LINCKE's nicht bestätigt. Er erhielt stets nur Disulfonsäuren des Anthracens.

Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}(SO_3H)$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang anthrachinonsulfonsaures Natrium mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt das Natriumsalz der Anthracenhydrürsulfonsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 189). — Entsteht auch beim Behandeln des Chlorürs der Anthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam und Wasser (HOUL, *B.* 13, 693). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Kali Anthracen und Anthracenhydrür. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Anthracendisulfonsäure. — $Na.C_{14}H_{11}SO_3 + H_2O$. Zolllange, asbestartige Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser. Löslich in verdünnter, siedender Natronlauge (Unterschied und Trennung von anthracensulfonsaurem Natrium) (HOUL). — Das Calciumsalz $Ca.\bar{A}_2$ (bei 180°) und Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°) sind unlösliche Niederschläge.

Anthracendisulfonsäuren $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Beim Erwärmen von Anthracen mit Vitriolöl entstehen 2 isomere Disulfonsäuren. In niederer Temperatur entsteht wesentlich

α-Säure, welche in Chrysazin (Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4$ übergeführt werden kann, in höherer Temperatur entsteht mehr β-Säure, die sich in Anthrarufin $C_{14}H_8O_4$ überführen lässt.

α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 100 g Anthracen mit 300 g Vitriolöl 1 Stunde lang auf 60°, verdünnt mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und führt die Bleisalze in Natriumsalze über. Das Salz der α-Säure ist in Wasser, und besonders in Sodalösung, viel schwerer löslich als das Salz der β-Säure (LIEBERMANN; *B.* 12, 183; vgl. *B.* 11, 1613). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali wird α-Dioxyanthracen (Chrysazol) gebildet. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder trikline Säulen. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Gelbliche, silberglänzende Schuppen. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Wird in Nadeln gefällt. Fast unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Fällt in schwerlöslichen Nadeln aus. — Das Bleisalz ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich.

β-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100°, bis etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung gegangen ist, und verfährt dann wie bei der Darstellung der α-Säure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1613). — Krystallinische Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxyanthrachinon. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$. Ledergelbe, sehr kleine Blättchen (LIEBERMANN, *B.* 12, 184). Sehr leicht löslich in Wasser; die verdünnten Lösungen fluoresciren stark blau. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Niederschlag, in Wasser viel löslicher als das Calciumsalz der α-Säure (L.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Ist einmal abgeschieden sehr schwer löslich in Wasser.

Dichloranthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Dichloranthracen mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, *A.* 158, 320). — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch wenig Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt. Die verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. Geht durch Oxydationsmittel in Anthrachinondisulfonsäure über; ebenso beim Erhitzen mit Vitriolöl (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3. 637). — $Na_2.C_{14}H_6Cl_2S_2O_6$ (bei 150°). Kleine, orangerothe Krystalle; leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}$. Gelbe Krusten, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Canariengelber Niederschlag, fas, unlöslich in Wasser. (Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser).

Dibromanthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Aus Dibromanthracen und rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — Giebt bei der Oxydation Anthrachinondisulfonsäure. — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_6$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in kochendem Wasser und in verdünnter Salzsäure.

2. Phenanthren $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.\ddot{C}H \end{matrix}$ = [Strukturformel: Ringsystem aus CH, CH, C, CH, CH, C, C, CH, CH, C, CH, CH, CH, CH] (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 361; GRAEBE, *A.* 167, 131; HAYDUCK, *A.* 167, 177). Prismenformel des Phenanthrens: WEGSCHEIDER, *M.* 1, 916).

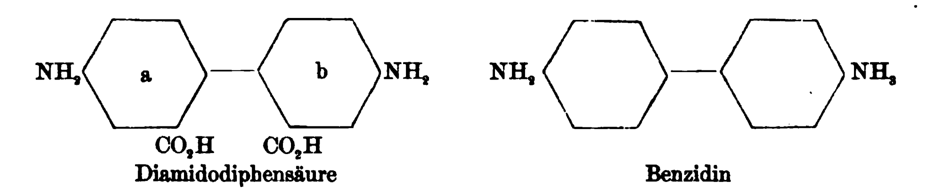
Bildung. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen (daher im Steinkohlentheer); beim Durchleiten von Toluol (GRAEBE, *B.* 7, 48), von Stilben oder Dibenzyl (GRAEBE), oder eines Gemenges von Diphenyl und Aethylen (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 532) durch ein glühendes Rohr. Bei der Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 391). Eine namhafte Menge (45%) Phenanthren findet sich, neben nur 0,1% Anthracen, im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Man unterwirft hochsiedendes Steinkohlentheeröl einer wiederholten fraktionnirten Destillation und fängt zunächst zwischen 320—350° (OSTERMAYER, *B.* 7, 1090) und dann zwischen 339—342° (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1159) auf. Das Produkt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wendet man viel Alkohol an, so bestehen die ersten Krystallisationen fast nur aus Anthracen, während alles Phenanthren gelöst bleibt. Da Chromsäuregemisch auf Anthracen leichter einwirkt als auf Phenanthren, so lässt sich Phenanthren auch durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure reinigen (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 35). — Endlich kann man auch das Phenanthren in Xylol lösen, zur Lösung $1\frac{1}{2}$ Thl. Pikrinsäure geben und das ausgeschiedene Pikrat durch NH_3 zerlegen (GRAEBE). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

99°; Siedep.: 340° (i. D.) (GRAEBE). Sublimirt schon bei niedriger Temperatur. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle. und bei Siedehitze 10,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). In jedem Verhältniss löslich in kochendem Toluol; leicht löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig. Löslich in 48—50 Thln. Alkohol (von 95%) bei 13—14° (GRAEBE). Die Lösungen besitzen eine schwache blaue Fluorescenz. Von Oxydationsmitteln wird Phenanthren in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird aber ein Tetrahydrür $C_{14}H_{14}$ gebildet. Chlor und Brom liefern unbeständige Additionsprodukte, die sehr leicht in Haloïdsäuren und Substitutionsprodukte zerfallen. In Vitriolöl löst sich Phenanthren unter Bildung einer Monosulfonsäure. Salpetersäure erzeugt Nitrophenanthren (Unterschied von Anthracen).

Absorptionsspektrum der Phenanthrenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 164.

Nachweis von Phenanthren. Man behandelt die Substanz mit CrO_3 und Eisessig, wäscht das ausgeschiedene Phenanthrenchinon (s. dieses) mit Soda und erwärmt es dann mit einer Lösung von $NaHSO_3$. Das Chinon löst sich und kann aus der Lösung durch HCl oder H_2SO_4 gefällt werden (GRAEBE). — Um Anthracen und Phenanthren zu trennen, behandelt man das Gemenge mit Alkohol von 80—85%, wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer äquivalenten Menge Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich zunächst Anthracen, Anthrachinon und Dinitroanthrachinon ab und zuletzt erst Phenanthren (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 256).

Constitution des Phenanthrens. Phenanthren wird durch Oxydationsmittel erst in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ und dann in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$ übergeführt. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und Diphenyl. Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrachinon entsteht Dinitrodiphensäure, welche man durch Reduktion in Diamidodiphensäure umwandeln kann. Dieselbe Diamidodiphensäure lässt sich aus m-Nitrobenzoësäure darstellen, indem man diese erst in Azoxybenzoësäure und letztere Säure dann (durch Zinn und Salzsäure) in Diamidodiphensäure überführt. Diamidodiphensäure zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, das bekanntlich ein p-Derivat des Diphenyls ist. Weil nun Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure entsteht, kann ihr nur folgende Constitution zukommen:



Diamidodiphensäure   Benzidin

Damit ist aber bewiesen, dass die 2 Kohlenstoffatome, welche das 3. Sechseck im Phenanthren bilden, im Sechseck a und b die o-Stellung einnehmen (SCHULTZ, *A.* 196, 1). Hiermit stimmt die Thatsache vollständig überein, dass bei der Oxydation von Phenanthrensulfonsäure oder von Phenanthrenchinon Phtalsäure erhalten wird (JAPP, ANSCHÜTZ, *B.* 11, 211).

Additionsprodukte des Phenanthrens. (a)-Chlor-m-Dinitrobenzolphenanthren $C_6H_3Cl(NO_2)_2.C_{14}H_{10}$ (?). Lange orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44°. (Anthracen verbindet sich nicht mit Chlor-m-Dinitrobenzol) (WILLGERODT, *B.* 11, 604).

Chlortrinitrobenzolphenanthren $C_6H_2(NO_2)_3Cl.C_{14}H_{10}$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 88° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Phenanthren $C_6H_2(NO_2)_3O.C_{14}H_{10}$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143° (FITTIG, OSTERMAYER; HAYDUCK); 145° (corr.) (GRAEBE). Löslich in 36—38 Thln. Alkohol (von 95%) bei 15° (GRAEBE); viel weniger löslich in pikrinsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol.

Phenanthrentetrahydrür $C_{14}H_{14}$. *Darstellung.* Man erhitzt je 6 g Phenanthren mit 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1½ g rothen Phosphor 6—8 Stunden lang auf 210—240° (GRAEBE). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° (GRAEBE, *B.* 8, 1056). Siedep.: 310° (i. D.); spec. Gew. = 1,067 bei 10,2°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Benzol, CS_2, Aether. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) Phenanthrenchinon.

Erhitzt man Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor über 240°, so entsteht

ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$ (GRAEBE).

Chlorderivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 165.

Chlorphenanthren $C_{14}H_9Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenanthren. Daneben entstehen Dichlorphenanthren aus Dichlorphenanthrentetrachlorid. — Oelig. Mit Alkohol u. s. w. mischbar.

Dichlorphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$. Halbzähe Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w.

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Lange Spieſse. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischer Kalilauge in HCl und Tetrachlorphenanthren.

Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$. *Darstellung.* Man übergieſst Phenanthren tropfenweise mit (4 Mol.) Antimonchlorid $SbCl_5$. — Kurze, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt, unter geringer Verkohlung, in dünnen Spieſsen. Leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, kaum in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (6 Mol.) $SbCl_5$ im Rohr auf 120—140°. — Sublimirt in federbartartigen Nadeln. Schmelzp.: 249—250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Oktochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von freiem oder gechlortem Phenanthren mit $SbCl_5$ im Rohr auf 180—200°. — Undeutliche Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 270—280°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in heiſsem Eisessig, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 200° Perchlorbenzol. Beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 270° tritt völlige Spaltung in C_6Cl_6 und CCl_4 ein (RUOFF, *B.* 9, 1490), ohne dass gleichzeitig Perchlordiphenyl gebildet wird (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677).

Bromderivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 169.

Bromid $C_{14}H_{10}.Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenanthren in CS_2 (HAYDUCK; FITTIG, OSTERMAYER). — Flache Prismen (aus CS_2). Sehr unbeständig. Schmilzt und zersetzt sich bei 98°. Zerfällt beim Erhitzen für sich, oder mit Wasser im Rohr, oder beim Behandeln mit Silberacetat und Essigsäure in HBr und Bromphenanthren. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Cyankalium (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1219) wird Phenanthren regenerirt.

Bromphenanthren $C_{14}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4.CBr \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ auf 100° (HAYDUCK). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt oberhalb 360° (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). Leicht löslich in Eisessig und CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 170° nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Phenanthrenchinon. Wird von Natriumamalgam in Phenanthren umgewandelt.

Dibromphenanthrene $C_{14}H_8Br_2$. *Darstellung.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in eine kaltgehaltene, ätherische Lösung von Phenanthren scheiden sich Nadeln von α-$C_{14}H_8Br_2$ aus. Das Filtrat davon giebt beim Einengen Tafeln von β-$C_{14}H_8Br_2$, während unkrystallisirbare Verbindungen, darunter wahrscheinlich Monobromphenanthren, gelöst bleiben.

1. α-Dibromphenanthren. Lange Spieſse (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—148°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert.

2. β-Dibromphenanthren. Tafeln. Schmelzp.: 158°. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Durch Bromiren von in CS_2 gelöstem Phenanthren erhielt HAYDUCK eine kleine Menge von (γ-?) Dibromphenanthren, das bei 202° schmolz, in heiſsem Alkohol sich wenig löste und aus Eisessig als Krystallpulver ausfiel. Es war löslich in CS_2, aber unlöslich in Aether.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromphenanthren mit Brom (HAYDUCK). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 126°.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (4 Mol.) Brom im Rohr auf 200—210°. — Undeutliche Krystallkörner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 183—185°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in heiſsem Eisessig und in Benzol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit Brom und (1 Mol.) Jod auf 280°. — Undeutliche Krystalle (aus Lösungsmitteln).

Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Eisessig oder Benzol.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch 50—60 stündiges Erhitzen von Phenanthren mit Brom und Jod auf 360°. — Sublimirt in kleinen, gelblichen Nadeln. Krystallisirt aus Lösungsmitteln in undeutlichen Körnern. Schmilzt oberhalb 270°. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Brom oberhalb 400° unverändert.

Nitrophenanthrene $C_{14}H_9(NO_2)$. Beim Behandeln von Phenanthren mit Salpetersäure entstehen drei isomere Mononitrophenanthrene (G. Schmidt, *B.* 12, 1154). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Phenanthren mit $3^1/_2$ Thln. grobem Sand und giebt dann 8 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu. Nach 3—4 tägigem Stehen bei 10° wäscht man das Produkt mit Wasser und Sodalösung und kocht es dann 3—4 mal mit Alkohol (von 90%) aus. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich die drei Nitrophenanthrene aus, in gröfster Menge das α-Derivat.

1. α-Nitrophenanthren. Strohgelbe Nädelchen. Schmelzp: 73—75°. Bleibt im unreinen Zustande lange Zeit flüssig. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Nitrophenanthrenchinon.

2. β-Nitrophenanthren. Aehnelt dem α-Derivat, löst sich nur etwas weniger in Aether. Schmelzp.: 126—127°. Wird von Reduktionsmitteln viel schwerer angegriffen als α-$C_{14}H_9(NO_2)$. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) orangegelbe, flache Nadeln, die bei 260—266° schmelzen.

3. γ-Nitrophenanthren ist, nächst dem α-Derivat, ein Hauptbestandtheil des rohen Mononitrophenanthrens. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 170—171°. In Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als α- und β-Nitrophenanthren. Wird leicht reducirt. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure orangegelbe, lange Nadeln, die bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

Dinitrophenanthren $C_{14}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Phenanthren mit conc. Salpetersäure auf 100° (Graebe). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 150—160°.

Bromnitrophenanthren $C_{14}H_8Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Bromphenanthren in Eisessig mit Salpetersäure (Anschütz, *B.* 11, 1218). — Gelbe, feine Prismen. Sublimirt in langen Spiefsen. Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in CS_2 und Aether.

Amidophenanthrene $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9(NH_2)$ (G. Schmidt, *B.* 12, 1156).

1. α-Amidophenanthren. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Nitrophenanthren mit alkoholischem Schwefelammonium. — Kleine, gelbliche Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig, undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Pulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Amidophenanthren. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-$C_{14}H_9(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, glänzende Blättchen. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig-krystallinische Masse; schwer löslich in Wasser.

3. γ-Amidophenanthren. *Darstellung.* Aus γ-$C_{14}H_9(NO_2)$ und alkoholischem Schwefelammonium. — Aehnelt dem α- und β-Amidophenanthren. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Gelbliche Schüppchen (aus schwach angesäuertem Weingeist). Ist das beständigste der 3 isomeren salzsauren Amidophenanthrene.

Phenanthrensulfonsäuren $C_{14}H_9(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phenanthren in Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren; die Salze der α-Säure sind weniger löslich als jene der β-Säure (Japp, *Soc.* 37, 83).

1. α-Sulfonsäure. *Darstellung.* Gleiche Gewichtstheile Phenanthren und Vitriolöl werden längere Zeit auf 100° erwärmt (Graebe). — Krystallmasse. In heifsem Wasser löslicher als in kaltem; Säuren verringern die Löslichkeit in Wasser. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit gelbem Blutlaugensalz wird das Nitril der Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ gebildet. Giebt bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure (Anschütz, Japp, *B.* 11, 213). — $Ca(C_{14}H_9SO_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; löslich in Alkohol (Graebe). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 160°). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle, löslich in Alkohol, reichlich löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in heifsem (Gr.).

2. β-Sulfonsäure $C_{12}H_8\left\langle\begin{matrix}C(SO_3H)\\ \parallel\\ CH\end{matrix}\right.$. Das Natriumsalz giebt bei der Destillation mit gelbem Blutlaugensalz das Nitril der β-Phenanthrencarbonsäure (Japp).

Phenanthrensulfonsäure. Durch dreistündiges Erhitzen von 3 Thln. Phenanthren mit 2 Thln. Vitriolöl auf 170° haben Morton u. Geyer (*Am. Chem.* 2, 203) eine Phenanthrensulfonsäure dargestellt, die sie als β-Säure bezeichnen. Sie krystallisirt in feinen,

glänzenden Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt beim Schmelzen mit Kali ein krystallisirtes Phenanthrol $C_{14}H_9(OH)$ (?). Ihre Salze sind viel weniger löslich als jene von GRAEBE's α-Säure. — $K.C_{14}H_9SO_3$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krusten.

Phenanthrendisulfonsäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Phenanthren mit 4 Thln. $H_2S_2O_7$ $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $PbCO_3$ (E. FISCHER, *B.* 13, 314). — Braungelber, sehr sauer und bitter schmeckender Syrup. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. — Verbindung mit Resorcin — s. Resorcinsulfonsäure. — $K_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$(?). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Pulver.

Bromphenanthrensulfonsäure $C_{14}H_8Br.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen gleicher Theile Bromphenanthren und Vitriolöl auf 100° (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1179). — Beim Sättigen des Produktes mit K_2CO_3 scheidet sich das Kaliumsalz ab, während ein isomeres, leicht lösliches Salz in Lösung bleibt. — $K.C_{14}H_8BrSO_3$. Kleine Nadeln, schwer löslich in H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nädelchen.

3. **Synanthren** (Phosen). *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 297). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die Lösung des Essigäthers abdestillirt und der Rückstand erst mit Alkohol (von 40°) und dann mit Benzol kalt extrahirt. Die Benzollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Eisessig gewaschen und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Gelblichweiſse Blätter. Schmelzp.: 189—195°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon. Verbindet sich direkt mit Brom zu einem sehr unbeständigen Dibromid $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromsynanthren $C_{14}H_8Br_2$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 175°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol; in Benzol bedeutend mehr als Dibromanthracen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali eine harzige Masse.

FRITZSCHE (*J.* 1868, 404) isolirte aus Rohanthracen einen bei 193° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ Phosen. Derselbe war in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als Anthracen. Aus einer Benzollösung von Phosen schied sich, an der Sonne, Paraphosen aus, das beim Schmelzen wieder in Phosen überging. Die Verbindung des Phosens mit Dinitroanthrachinon war im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt (die Anthracenverbindung ist rothviolett). ZEIDLER hält das Synanthren für identisch mit Phosen.

Nach BARBIER (*A. ch.* [5] 7, 526) ist das Phosen nur ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren. Vermischt man die Lösung dieser beiden Carbüre mit Dinitroanthrachinon, so erhält man die von FRITZSCHE beobachteten braunen Krystalle.

4. **Isoanthracen.** *Bildung.* Beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ (aus Toluol und Benzylchlorid erhalten) durch eine glühende Röhre; bei der Destillation der Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, welche man durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes erhält (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Kleine, glänzende, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 133,5—134,5°. Sublimirt schwer. In Lösungsmitteln viel löslicher als Anthracen. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 211—212° schmelzendes Chinon $C_{14}H_8O_2$.

5. **Tolan** $C_6H_5.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 347). Wird leicht erhalten durch Kochen von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (FITTIG, *A.* 168, 74).

Groſse Krystalle (aus Aether); Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und heiſsem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist. Verkohlt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, indem gleichzeitig etwas Benzol (BARBIER, *J.* 1876, 366), aber kein Phenanthren (GRAEBE, *A.* 174, 199) gebildet wird. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° Stilben (BARBIER). Verbindet sich direkt mit (2 At.) Chlor und Brom. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1974).

Tolandichloride $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5.CCl)_2$. 1. α-Tolandichorid. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tolan (LIEBERMANN, HOMEYER). Entsteht, neben β-Tolandichlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379) und durch Reduktion des Tetrachlorids mit Zink (ZININ, *B.* 4, 289). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (LIEBERMANN, HOMEYER). Löslich in 10 Thln. Alkohol (von 95%). Leicht löslich in Aether. Giebt mit alkoholischem Kali bei 180° Tolan; ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam. Silberacetat wirkt bei 200° nicht ein. Nimmt, in ätherischer Lösung, kein Brom auf.

2. β-Tolanchlorid. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tolantetrachlorid mit Zink und Alkohol entstehen 2,2 Thle. β-Tolandichlorid auf 1 Thl. α-Chlorid (ZININ). Wird,

neben α-Chlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63°. In Alkohol viel leichter löslich als α-Dichlorid. Verhält sich gegen alkoholisches Kali, Silberacetat u. s. w. wie α-Dichlorid. α- und β-Tolandichlorid können durch Destillation theilweise in einander umgewandelt werden (LIMPRICHT, SCHWANERT).

Chlortolanchloride $C_{14}H_9Cl_3$. *Bildung.* Entsteht in 2 isomeren Modifikationen beim Behandeln von Tolan mit PCl_5 (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379). — Gelbliche Nadeln; Schmelzp.: 137—145°; — weiſse, glasglänzende Prismen; Schmelzp.: 150°.

Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit überschüssigem Phosphorchlorid (ZININ, *Z.* 1868, 718). Wurde gelegentlich einer Darstellung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, erhalten, (offenbar weil etwas Schwefelsäure, aus der Trockenflasche, in das Toluol überspritzte) (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1971). — Diamantglänzende, rhombische Pyramiden (aus Toluol), die bei 100° porzellanartig weiſs werden. Schmelzp.: 163° (L., H.). Leicht löslich in kochendem Benzol, wenig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure erst bei 200° energisch angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° oder mit Vitriolöl auf 165° entsteht Dibenzyl, neben etwas Benzoësäure (L., H.). Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam wird Tolan regenerirt und daneben wenig Stilben und Dibenzyl gebildet. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub erhält man α- und β-Tolandichlorid und beim Glühen mit Zinkstaub Stilben $C_{14}H_{12}$.

Tolanbromide $C_{14}H_{10}Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung entstehen zwei Bromide, und zwar das α-Bromid in überwiegender Menge (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379).

1. α-Dibromid. Schüppchen oder flache kleine Nadeln. Schmelzp.: 200—205° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 348). Schwer löslich in Aether und heiſsem Weingeist.

2. β-Dibromid. Lange, spröde Nadeln. Schmelzp.: 64°.

Bei mehrstündigem Erhitzen der einen Modifikation mit Wasser auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der anderen gebildet. Anhaltend mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfallen beide Bromide in Tolan, Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ und HBr. Mit Natriumamalgam oder mit alkoholischem Kali geben beide Bromide Tolan.

Beim Erhitzen der Tolanbromide mit Silberacetat und Eisessig auf 120° erhält man neben Benzil und Tolan bei 107° schmelzende Krystalle $C_{14}H_{10}Br(C_2H_3O_2)$; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur Tolan und Benzil.

Tolansulfonsäure. Tolan löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, die beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und Phenol liefert (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 380). — Das Calcium- und Baryumsalz der Säure sind amorph und äuſserst leicht löslich in Wasser.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$.

1. **Methylanthracen** $C_{14}H_9(CH_3) =$

```
        CH      CH      CH
CH   /     \ C /    \ C /    \  C.CH3
    |       |        |       |
CH   \     / C \    / C \    /  CH
        CH      CH      CH
```

Vorkommen. Im hochsiedenden Steinkohlentheeröl (JAPP, SCHULTZ, *B.* 10, 1049.) — *Bildung.* Beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ (WEILER, *B.* 7, 1185), Ditolyläthan $C_{16}H_{18}$ (FISCHER, *B.* 7, 1195) oder von Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 10, 117) durch eine glühende Röhre. Beim Erhitzen von Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ oder Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 163), von Abietinsäure (Colophonium) oder Benzoëharz (CIAMICIAN, *B.* 11, 273), von Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$ (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1605) und von Methylchinizarin $C_{15}H_{10}O_4$ (NIETZKI, *B.* 10, 2013) mit Zinkstaub. — *Darstellung.* Man entfernt aus Rohphenanthren das beigemengte Anthracen durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, destillirt die rückständige Masse und scheidet durch Krystallisiren des Destillates aus Alkohol das meiste Phenanthren ab (SCHULTZ, JAPP). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (LIEBERMANN). Sublimirt oberhalb 100° in groſsen Blättern, die, wenn sie ganz weiſs sind, eine blaue Fluorescenz zeigen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aceton und Ligroïn. Geht beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure in Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über (charakteristisch). Beim Verzeten einer alkoholischen Lösung von Methylanthracen mit conc. Salpetersäure entsteht Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$. Liefert

mit Pikrinsäure eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die durch Wasser und Alkohol zerlegt wird.

Dibrommethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Methylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156° (FISCHER); 138—140° (LIEBERMANN, SEIDLER).

Tetrabrommethylanthracen $C_{15}H_8Br_4$. *Darstellung.* Aus Dibrommethylanthracen und Brom (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$.

2. **Methanthren.** *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ mit 20—25 Thln. Zinkstaub (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 416). Das Destillat wird in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystallkörner sublimirt. — Farblose, violett fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 117°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in CS_2 und Eisessig. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Methanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_2$.

Pikrinsaures Methanthren $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine orangerothe Krystallnadeln. Schmelzp.: 117°. Wird durch viel Alkohol zersetzt.

3. **Idrylhydrür** siehe Idryl $C_{16}H_{10}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{14}$.

1. **Dimethylanthracen** $C_{14}H_8(CH_3)_2$. a. Aus Xylol. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Wasser auf 210—220° und Destilliren des Produktes (DORP, *A.* 169, 210). — Dem Anthracen sehr ähnliche große Blätter. Schmelzp.: 200°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure entstehen 2 Körper, von denen der eine [Dimethylanthracenchinon $C_{16}H_{12}O_2$ (?)] in Essigsäure leicht löslich ist, bei 153° schmilzt und in Blättchen sublimirt; der andere ist in Eisessig schwer löslich und sublimirt in Nadeln.

Dibromdimethylanthracen $C_{16}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol. Liefert beim Glühen mit Kalk wieder Dimethylanthracen.

b. Aus Steinkohlentheeröl. Wurde aus hochsiedendem Theeröl gelegentlich der Darstellung von Carbazol erhalten (ZINCKE, WACHENDORFF, *B.* 10, 1481). — Gelbliche, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt wie Anthracen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$, Methylanthrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$, Anthrachinondicarbonsäure $C_{16}H_8O_6$ und zuletzt sogar etwas Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$.

2. **Dimethyltolan** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C \\ \| \! \| \\ CH_3.C_6H_4.C \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylstilbenbromid $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ mit alkoholischem Kali auf 140° (GOLDSCHMIEDT, HEPP, *B.* 6, 1505). — Lange Nadeln (aus Alkohol), silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 136°.

3. **Aethylanthracen** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_2H_5) \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethylhydranthranol mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 803). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_2H_5)OH \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = C_{16}H_{14} + H_2O$. — Kugelförmig gruppirte, große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. — Das Pikrat bildet bei 120° schmelzende Krystalle.

4. **Kohlenwasserstoff aus Acetophenon.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenonpinakon $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ | \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{matrix}$ mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 13, 644). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—49,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5. **Atronol** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH \\ C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle CH$. *Bildung.* α- und β-Isatropasäure zerfallen bei sehr langsamer Destillation fast glatt in Atronol, CO und CO_2 (FITTIG, *A.* 206, 47). $C_{18}H_{16}O_4 = C_{16}H_{14} + CO + CO_2 + H_2O$. — Dickflüssig. Siedep.: 325—326° (i. D.). Erstarrt nicht bei —18°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Benzoylbenzoësäure. Giebt ein öliges Nitroderivat.

Sulfonsäure $C_{16}H_{13}.SO_3H$. *Bildung.* Bei $^1/_4$ stündigem Erwärmen von 1 Vol. Atronol mit 2—3 Vol. Vitriolöl auf 50°. Gleichzeitig entsteht ein festes, in Wasser

unlösliches Polyatronol (FITTIG). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in siedendem.

Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α- oder β-Isatropasäure oder von Isatronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 90° (FITTIG, *A.* 206, 60). Man gießt das Produkt in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in verdünnter Sodalösung und gießt die Lösung in verdünnte Salzsäure. — Große wasserhelle Prismen (aus 50procentiger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 258°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die wässrigen Lösungen der Salze halten sich nur im Dunkeln, am Sonnenlichte scheiden sie rasch amorphes

Atronylsulfon $C_{16}H_{10}SO_2$ ab, das aus Alkohol in glänzenden kleinen Nadeln krystallisirt, bei 193° schmilzt und sich sehr wenig in Wasser und schwer in kaltem Alkohol löst.

4. **Kohlenwasserstoffe** $C_{18}H_{18}$.

1. **Isobutylanthracen** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_4H_9)\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isobutylhydranthranol $C_{18}H_{19}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 802). — Fluorescirende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. — Bildet mit Pikrinsäure eine braunrothe Verbindung.

2. **Reten** (WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73; EKSTRAND, *A.* 185, 75). *Vorkommen.* Im Theer von harzreichem Holze (Nadelhölzern) (FEHLING, *A.* 106, 338; FRITZSCHE, *J.* 1858, 440). Findet sich als Begleiter des Fichtelits in einem Torflager bei Redwitz (Bayern); im Erdharze von Kiefernstämmen in einem Braunkohlenlager bei Uznach (Schweiz) (sog. Scheererit); im Erdharze von Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard (Dänemark) (sog. Phylloretin) (FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — *Darstellung.* Der Holztheer wird destillirt und die beim Erkalten erstarrenden Antheile besonders aufgefangen. Man presst sie ab, wäscht mit Aether und krystallisirt sie wiederholt aus Weingeist um (EKSTRAND). — Große glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.: 390° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 389). Spec. Gew. = 1,13 bei 16°, nach dem Schmelzen und Erstarren = 1,08 (E.). Dampfdichte = 8,28 (ber. = 8,10) (KNECHT, *B.* 10, 2074). 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei Siedehitze 69 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle. Reten (E.). Leicht löslich in heißem Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol, sehr leicht in kochendem Eisessig. Destillirt unzersetzt über erhitztes Bleioxyd. Wird es mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht viel Anthracen (BERTHELOT, *Bl.* 7, 231). Wird von Natriumamalgam und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) auf 200° nicht verändert. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Dioxyretisten, Essigsäure und Phtalsäure, — mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Dioxyretisten und daneben 2 Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$. Chlor und Brom wirken leicht substituirend ein. Mit Schwefelsäure entsteht eine Disulfonsäure, mit rauchender Schwefelsäure eine Trisulfonsäure.

Pikrinsaures Reten $C_{18}H_{18}.C_6H_2(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Kochen einer alkoholischen Retenlösung mit überschüssiger Pikrinsäure (FRITZSCHE, *J.* 1858, 440). — Orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (EKSTRAND). Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. — Aus der Lösung in Benzol krystallisirt eine Verbindung $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O.C_6H_6$, welche an der Luft bald das Benzol verliert (FRITZSCHE).

Chlorreten $C_{18}H_{17}Cl$. Trocknes Reten absorbirt Chlorgas offenbar unter Bildung eines Chlorides $C_{18}H_{18}.Cl_2$, das aber sehr leicht in HCl und Chlorreten zerfällt. Letzteres krystallisirt und löst sich sehr schwer in Weingeist (EKSTRAND).

Dibromreten $C_{18}H_{16}Br_2$. *Darstellung.* Man übergießt Reten mit Wasser und fügt nach und nach (2 Mol) Brom hinzu. Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether erhitzt (EKSTRAND). — Farblose Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Aether und Alkohol, ziemlich löslich in heißem Ligroïn, sehr leicht in CS_2.

Dibromretentetrabromid $C_{18}H_{16}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (EKSTRAND). — Gelbe, zähe Masse; löslich in Aether. Liefert beim Erhitzen glasiges Tetrabromreten.

Tetrabromreten $C_8H_{14}Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom an der Luft auf 100° (EKSTRAND). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 210—212°. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Eisessig, leichter in siedendem Benzol und CS_2.

Ein isomeres (?) amorphes Tetrabromreten entsteht beim Erhitzen von Dibromretentetrabromid mit alkoholischem Kali.

Retendisulfonsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Reten in ein kaltes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure ein, so lange es sich noch löst. Nach 2—3 Wochen haben sich Krystalle der Verbindung $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5H_2SO_4$ ausgeschieden, die man durch Wasser und $BaCO_3$ zerlegt (EKSTRAND; vrgl. FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — Kleine Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 2—3 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch Schwefelsäure gefällt. Schwärzt sich bei 195°.

Verbindung $C_{18}H_{18}S_2O_6.5H_2SO_4$. Lange, äußerst feine, haarähnlich gebogene Nadeln. $Na_2.C_{18}H_{16}S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Löslich in 2—3 Thln. Wasser bei 10—15°. — $K_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Kleine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Mg.\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Löslich in 25—26 Thln. Wasser bei 10—15°. — $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. Hält bei 100° noch $1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 20—21 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 24—25 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Löst sich sehr langsam in 60—61 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. Löslich in 54—55 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blassgrüne, lange feine Nadeln. Hält bei 100° noch $1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 3—4 Thln. Wasser.

Chlorid $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit PCl_5. — Kleine, sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Aether. Wird von Wasser erst bei 160° (im Rohr) in HCl und Redendisulfonsäure zerlegt. Nicht unzersetzt flüchtig.

Retentrisulfonsäure $C_{18}H_{15}(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Reten mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (EKSTRAND). — Kleine prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wässrigen Lösung nicht durch H_2SO_4 gefällt.

$Ba_3(C_{18}H_{15}S_3O_9)_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln oder lange Prismen. Die Nadeln lösen sich in 15—16 Thln. Wasser, die Prismen in 11—12 Thln. Wasser von 10—15°. Hält bei 100° noch $3H_2O$. — $Pb_3.\bar{A}_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln; etwas löslicher als das Baryumsalz. Hält bei 100° noch $3H_2O$.

Dioxyretisten $C_{16}H_{14}O_2$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Reten mit einem Gemisch aus 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 8 Thln. Schwefelsäure, die vorher mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Lässt die Reaktion nach, so erhitzt man, bis die Lösung grün wird, filtrirt den Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WAHLFORSS). — Lange, flache, orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 190° (EKSTRAND); 194—195° (WAHLFORSS). 10000 Thle. Alkohol (von 83%) lösen 1—2 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei Siedehitze 22—23 Thle., bei 0,5° aber nur 1,5 Thle. (E.). Wenig löslich in heißem Aether und Ligroïn, leichter in heißem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löst sich nicht in kalter Natronlauge; löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Löst sich langsam in Natriumdisulfitlösung zur farblosen Flüssigkeit. Wird von Chromsäure wenig angegriffen. Chlor ist, in der Kälte, ohne Einwirkung, aber mit Brom wird heftig HBr entwickelt. Entwickelt mit Chlorbenzoyl keine Salzsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub bei 94° schmelzendes Retisten $C_{16}H_{14}$ (WAHLFORSS), nach EKSTRAND nur ein Gemenge von Reten mit wenig Dibenzyl. Liefert beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ ein bei 215—220° siedendes Oel $(C_7H_8)x$ und den Körper $C_{22}H_{22}O$, der aus Alkohol in flachen, hellgelben Prismen krystallisirt.

Bromdioxyretisten $C_{16}H_{13}BrO_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dioxyretisten mit Brom (WAHLFORSS). — Aehnelt dem Reten. Schmelzp.: 210—212°.

Bei der gleichen Reaktion erhielt EKSTRAND einen

Körper $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ (?), der ebenfalls dem Dioxyretisten ähnlich sah, aus Eisessig in kleinen, rothen prismatischen Krystallen anschoss und bei 234—235° schmolz. Er löste sich wenig in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in Benzol. 1 Thl. löste sich bei 10° in 1350 Thln. Eisessig.

5. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{20}$.

Isoamylanthracen $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isoamylhydranthranol $C_{19}H_{21}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 795). — Lange, farblose bis meergrüne Nadeln. Schmelzp.: 59°. Zerfließt in Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem; die Lösungen fluoresciren bläulich. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, beim Erwärmen mit rother Farbe. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Isoamyl-

oxanthranol $C_6H_4\langle{CH(OC_5H_{11}) \atop CO}\rangle C_6H_4$ oxydirt. Chlor, in eine Chloroformlösung von Isoamylanthracen geleitet, erzeugt ein Monochlorderivat. Beim Chloriren einer Lösung in CS_2 wurde Isoamyloxanthranolchlorid $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})Cl \atop CO}\rangle C_6H_4$ erhalten.

Pikrat $C_{19}H_{20}.C_6H_2(NO_2)_3O$. Schwach braunrothe, aus Nadeln bestehende Kugeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Chlorisoamylanthracen $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop \dot{C}Cl}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man leitet in eine Lösung von Isoamylanthracen in $CHCl_3$ etwas mehr als 1 Mol. Chlor (LIEBERMANN, TOBIAS). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Bromisoamylanthracen $C_{19}H_{19}Br$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Die alkoholische Lösung fluorescirt. — Das Pikrat bildet bei 110° schmelzende, orangegelbe Nadeln.

XXXVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20}.

Nach demselben Verfahren wie man die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen kann, nämlich durch Behandeln eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und dessen Haloïdsubstitutionsprodukt mit Zinkstaub, ebenso können die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} dargestellt werden durch Vereinigung von Naphtalin mit einem Derivat der Reihe C_nH_{2n-6}. — $C_{10}H_8 + C_6H_5.CH_2Cl = C_{10}H_7.CH_2.C_6H_5 + HCl$.

Auch durch Reduktion von Ketonen $C_nH_{2n-22}O$ können Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} gebildet werden. $C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7 + H_2O$. — Die übrigen Glieder dieser Reihe sind meist bei Reaktionen in höherer Temperatur erhalten worden.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{10}$.

1. **Fluoranthen (Idryl)** $C_{15}H_{10} = {C_6H_4-CH \atop \dot{C}_6H_3-CH}\rangle CH$ =

CH, CH, CH, CH, C, C, C, CH, CH, CH, C, CH, C, CH, CH

Vorkommen. Im Steinkohlentheer (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 142). Im „Stupp", einer in Idria bei der Destillation von Quecksilbererzen, unter Luftabschluss, gewonnenen Masse, die sich in den Condensationskammern absetzt (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2022). Der Stupp wird mechanisch vom beigemengten Quecksilber befreit und dann destillirt, wodurch der Rest an Quecksilber gewonnen wird, und daneben das „Stuppfett" überdestillirt. Dieses enthält 45% Phenanthren, 20% Pyren, 12% Idryl, 3% Naphtalin, 0,5% Diphenyl, 0,3% Diphenylenoxyd, je 0,1% Chrysen und Anthracen, je 0,003% Acenaphten, Methylnaphtalin, Aethylnaphtalin und Chinolin (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 1). — *Darstellung.* Rohphenanthren wird im luftverdünnten Raume fraktionnirt und das unter einem Druck von 60 mm bei 240—250° Siedende besonders aufgefangen (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 3). Das Destillat wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch das meiste Pyren ausfällt. Den Niederschlag krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden gesammelt und concentrirt, um möglichst alles Pyren abzuscheiden. Dann zerlegt man sie mit NH_3, krystallisirt den freien Kohlenwasserstoff aus Alkohol um und wiederholt nöthigenfalls die Behandlung mit Pikrinsäure (FITTIG, GEBHARD). — Die durch Alkohol aus dem „Stupp" ausziehbaren Kohlenwasserstoffe behandelt man mit Alkohol, wodurch etwas Anthracen und Chrysen zurück bleiben. Die gelösten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Destillation erst Phenanthren und dann ein Gemenge von Pyren und Idryl (GOLDSCHMIEDT). — Lange dünne Nadeln (aus Alkohol); aus stark verdünnten Lösungen werden grofse, monokline Tafeln erhalten. Schmelzp.: 109—110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem,

in Aether, CS_2, Eisessig. Siedep.: 250—251° bei 60 mm; 217° bei 30 mm (F., L.). Dampfdichte = 6,64 (ber. = 6,57). Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch erst ein Chinon $C_{15}H_8O_2$ und dann eine Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$. Löst sich in warmer conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Idrylhydrür und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 250° Idryloktohydrür.

Pikrat $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Idryl und Pikrinsäure in heißem Alkohol. — Lange, röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183° (FITTIG, GEBHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem. Lässt sich ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisiren.

Idrylhydrür $C_{15}H_{12}$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer alkoholischen Idryllösung mit Natriumamalgam; beim Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 225). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°.

Pikrat $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe oder rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Idryloktohydrür $C_{15}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 250° (GOLDSCHMIEDT). — Flüssig. Siedep.: 309—311°. Bildet mit Pikrinsäure eine unbeständige, krystallisirte Verbindung.

Trichloridryl $C_{15}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 222). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Xylol.

Dibromidryl $C_{15}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kalten Lösung von Idryl in CS_2 mit Brom (FITTIG, GEBHARD). — Gelblichgrüne, glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 204—205°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kaltem Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff.

Tribromidryl $C_{15}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 223). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 345°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Trinitroidryl $C_{15}H_7(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Idryl in rauchende Salpetersäure (FITTIG, GEBHARD). — Glänzende gelbe Nadeln (aus heißer Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Selbst bei Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig; ziemlich leicht löslich in heißer, conc. Salpetersäure.

Idryldisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Idryl mit 2 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 227). — Braungelber Syrup; zersetzt sich bei 100°. Das Kaliumsalz liefert beim Glühen mit Cyankalium das Nitril $C_{15}H_9.CN$ und beim Erhitzen für sich einen in Kalilauge unlöslichen Körper $C_{30}H_{20}O_3$, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 246° schmilzt — $K_2.C_{15}H_8S_2O_6 + H_2O$. Löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Krystallinische Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$. *Vorkommen.* Im Idrialit, dem Quecksilbererz von Idria (DUMAS, *A.* 5, 16; SCHRÖTTER, *A.* 24, 336; LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 143; BÖDEKER, *A.* 52, 100; GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — *Darstellung.* Man destillirt Idrialit oder kocht ihn mit Xylol aus und krystallisirt das Idrialin aus Xylol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1579). — Glänzende Blättchen. Destillirt unzersetzt in einem Strome eines indifferenten Gases. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Terpentinöl, sehr leicht in CS_2. Giebt kein Acetylderivat. Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Giebt mit CrO_3: $C_{80}H_{46}O_{10}$ und daneben Palmitin- und Stearinsäure; einmal entstand auch ein Körper $C_{80}H_{46}O_9$ (G.).

Bromidrialin $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Idrialin (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — Rothgelbes Pulver, leicht löslich in heißem Chloroform oder Benzol.

Bromidrialin $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Idrialin mit Brom und Wasser (GOLDSCHMIEDT). — Gelb. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Nitroderivate. Durch Kochen von Idrialin mit conc. HNO_3 entsteht $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$. — Gelbes Pulver, löslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum in Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$ — gelbe Flocken, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (GOLDSCHMIEDT).

Oxyidrialin $C_{80}H_{46}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Idrialin mit CrO_3 und Eis-

essig (Goldschmiedt, *B.* 11, 1580). — Roth, undeutlich krystallinisch. Löst sich mit intensiv violetter Farbe in Vitriolöl. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Idrialin über. Liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome Stearinsäure.

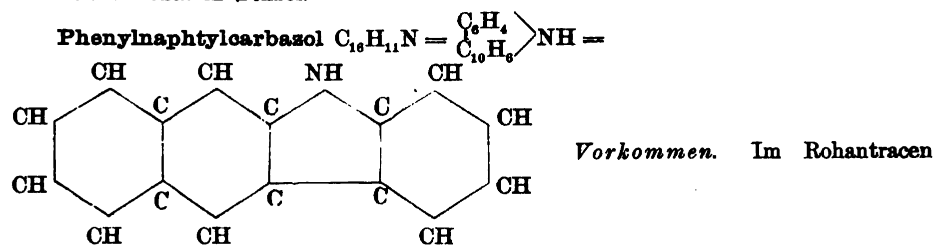
2. **Succisteren** $C_{15}H_{10} = (C_3H_2)_x$. *Bildung.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Destillationsprodukten des Bernsteins, gemengt mit Chrysen (Pelletier, Walter, *A. ch.* [3] 9, 96). Wird von Chrysen durch Behandeln mit Aether und Alkohol, die vorzugsweise Succisteren lösen, getrennt. — Weiße, platte Nadeln. Schmelzp.: 160°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr wenig in Aether.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

1. (*β*?-)**Phenylnaphtalin** $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Ueberleiten eines Gemenges von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk (Smith, *B.* 12, 2050). Das Destillat hält daneben Diphenyl und Isodinaphtyl. Es wird fraktionnirt und das Phenylnaphtyl in kochendem, verdünntem Weingeist aufgenommen, wobei Isodinaphtyl zurückbleibt. — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (cor.). Dampfdichte = 7,12 (ber. = 7,05). Besitzt eine blaue Fluorescenz (Smith, *B.* 12, 1397). Leicht löslich in heißem Alkohol.

2. **Phenylnaphtalin** (?) $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Glühen von Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ mit Natronkalk (Graebe, *B.* 6, 66). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (Schmidt, *J. pr.* [2] 9, 285). Siedet oberhalb 340°. Giebt mit rauchender Salpetersäure ein Hexanitroderivat $C_{16}H_6(NO_2)_6$. — Die Pikrinsäureverbindung ist sehr leicht löslich in Benzol.

Phenylnaphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N = {C_6H_4 \atop C_{10}H_6}\!>\!NH =$



Vorkommen. Im Rohantracen (Graebe, Knecht, *A.* 202, 1). — *Bildung.* Beim Durchleiten von *β*-Phenylnaphtylamin durch ein glühendes Rohr. $C_6H_5.NH(C_{10}H_7) = C_{16}H_{11}N + H_2$. — *Darstellung.* Die Destillationsrückstände des Rohantracens werden sublimirt, das Sublimat zweimal mit 10—12 Thln. Toluol ausgekocht und das Ungelöste aus Anilin umkrystallisirt. Der anhaftende Farbstoff lässt sich durch kurzes Schmelzen des Carbazols mit Aetzkali entfernen oder man führt es in das Acetylderivat über, reinigt dieses durch Umkrystallisiren und zerlegt es dann mit Kali; oder man setzt eine fortwährend heiße erhaltene Lösung des Carbazols der Sonne aus. — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 330°; Siedep.: 440—450°. Dampfdichte = 7,42 (ber. = 7,52). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen fast nichts bei 16° und 0,25 Thle. bei Siedehitze; 100 Thle. Toluol lösen fast nichts bei 16° und 0,5 Thle. bei Siedehitze (Bechi, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in Eisessig, wenig in kaltem Anilin, ziemlich reichlich in siedendem. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird. Oxydationsmittel erzeugen ein (stickstoffhaltiges) Chinon. Chlor und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Vitriolöl entsteht, bei 100°, eine Sulfonsäure. Salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosoderivat. Jodwasserstoff wirkt reducirend. — Giebt mit Pikrinsäure eine unbeständige Verbindung.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man übergießt 2 g Phenylnaphtylcarbazol mit 60 g Aether und 60 g Essigsäure (50 %), giebt 6—8 g KNO_2 hinzu, lässt einige Tage stehen, bis sich alles gelöst hat, giebt dann 20 g Essigsäure und 2 g KNO_2 hinzu, lässt 1 Tag stehen und verdunstet dann die ätherische Lösung (Graebe, Knecht). — Lange, röthliche Prismen. Schmelzp.: 240°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich löslich in heißem Alkohol. Wird von Natriumamalgam wieder in Phenylnaphtylcarbazol übergeführt. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali rothviolett, aber nicht beim Erwärmen mit Salzsäure [Unterschied von Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$]. — Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}NO = C_{16}H_{10}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. des Carbazols mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden lang auf 230—240° (Gr., K.). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heißem

Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird von alkoholischer Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

Phenylnaphtylcarbazolin $C_{16}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt je 64 g des Carbazols mit 6—7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^3/_4$ g rothem Phosphor 5—6 Stunden lang auf 200—220°. Das gebildete Salz wird durch NH_3 zerlegt. — Dicker Syrup, aus dem sich, nach mehrtägigem Stehen, Nadeln ausscheiden. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure. — Das salzsaure Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Auch das Plattindoppelsalz ist ein unbeständiger, orangegelber Niederschlag. — $C_{16}H_{15}N.HJ$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Phenylnaphtylcarbazolchinon $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4\langle^{NH}\rangle C_{10}H_4O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalsäure und dem Körper $C_{16}H_8O_3$, bei der Oxydation von Phenylnaphtylcarbazol (GRAEBE, KNECHT). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Phenylnaphtylcarbazol in 8—10 Thln. kaltem Vitriolöl, fügt 125 Thle. Wasser hinzu und gießt in die 60—70° warme Flüssigkeit eine Lösung von 4—5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in heißem Wasser. Nach beendeter Reaktion kocht man noch 1 Stunde lang und behandelt dann den Niederschlag mit Soda. Hierbei bleibt das Chinon ungelöst, während der Körper $C_{16}H_8O_3$ in Lösung geht und aus der Lösung, durch Einleiten von CO_2, gefällt werden kann. Das Chinon reinigt man durch Sublimation und darauffolgende Krystallisation aus Eisessig. — Gelbrothe, spießige Nadeln. Schmelzp.: 307°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnten, ätzenden Alkalien. Wird von alkalischer Chamäleonlösung leicht und vollständig zu Phtalsäure oxydirt. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Phenylnaphtylcarbazol.

Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6O_2\end{matrix}\rangle O$. *Darstellung:* siehe das Chinon $C_{16}H_9NO_2$. — Rothgelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt sehr hoch und sublimirt schlecht. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Löst sich mit dunkelrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Phenylennaphtylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\rangle O$ (siehe Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$).

3. **Diphenylbutin** $\begin{matrix}C_6H_5.C—CH\\CH.C.C_6H_5\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ mit verdünnter Schwefelsäure. $2C_8H_{10}O_2 = C_{16}H_{12} + 4H_2O$ (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1404). Beim Behandeln von α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (ZINCKE, BREUER, *B.* 11, 1402). — Feine, glänzende, sehr leichte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—101,5°. Siedet unzersetzt bei 345—346°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chromsäuregemisch wirkt langsam ein und liefert Benzoësäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 2001); mit Chromsäure und Essigsäure wird aber leicht ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ erhalten.

Ist vielleicht identisch mit Phenylnaphtalin.

4. **Kohlenwasserstoff aus Carminsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$ und des, bei der Darstellung von Ruficoccin als Nebenprodukt entstehenden, Körpers $C_{32}H_{20}O_{13}$ mit Zinkstaub (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 112). — Farblose Blättchen. Sublimirt wie Anthracen. Schmelzp.: 183—188°. In Aether, Alkohol und Benzol viel leichter löslich als Anthracen. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon, das in hellgelben Nadeln sublimirt und bei 250° schmilzt. — Die Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Pikrinsäure bildet undeutliche, orangefarbene Krystalle.

5. **Pseudophenanthren.** *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 295). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand erst mit kaltem Alkohol (von 40°) gewaschen und dann mit kaltem Benzol ausgezogen. Die Benzollösung versetzt man portionenweise mit einer heiß gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Die zuerst ausfallenden Krystallisationen werden mit NH_3 zerlegt, der Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und kalt mit Pikrinsäure gefällt. Das jetzt sich ausscheidende Pikrat zerlegt man mit NH_3. — Glänzende, große, nicht fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 115°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig ein gelbes Chinon das bei 170° schmilzt, sehr schlecht sublimirt und in Alkohol und besonders in Benzol, schon in der Kälte, sehr löslich ist. — Pseudophenanthren verbindet sich mit Pikrinsäure schon beim Zusammengießen der kalt gesättigten alkoholischen Lösungen. Das Pikrat bildet hellrothe Nadeln und schmilzt bei 147°.

6. **Atronylen** — s. S. 1272.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$.

Benzylnaphtalin $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (MIQUEL, *Bl.* 26, 2). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Naphtalin mit Zinkstaub (FROTÉ, *J.* 1873, 390). — *Darstellung.* Man übergiefst ein Gemisch von 20 Thln. Zinkstaub und 140 Thln. Naphtalin mit 100 Thln. Benzylchlorid, befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und destillirt das erhaltene Oel. Was über 310° übergeht wird abgepresst, wiederum destillirt, und das bei 340—350° Siedende für sich gesammelt, abgepresst und aus Aetheralkohol umkrystallisirt (MIQUEL). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58,6°. Siedep.: 330—340°. Spec. Gew. = 1,166 bei 17°. Löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol, in 2 Thln. kaltem Aether oder CS_2. — Giebt mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende, unter 100° schmelzende Verbindung.

Brombenzylnaphtalin $C_{17}H_{13}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{17}H_{14}$ in CS_2. — Syrupförmig.

Trinitrobenzylnaphtalin $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von $C_{17}H_{14}$ in kalte, rauchende Salpetersäure. — Amorph. Löslich in Aether und Eisessig.

Sulfonsäure $C_{17}H_{13}(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{17}H_{14}$ mit einem Gemisch gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 140°. — Nicht krystallisirbar. Die Salze sind amorph und sehr leicht löslich. — $K.C_{17}H_{13}SO_3 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Etwas löslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein durchsichtiges Gummi.

4. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylnaphtylketon $C_7H_7.CO.C_{10}H_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Geht beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Chrysen $C_{18}H_{12}$ über.

5. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ (aus Isoamyloxanthranol und H_2SO_4 entstanden, s. Oxyketone) mit rothem Phosphor und Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 461). — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast gar nicht in kaltem Vitriolöl.

XXXVII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} entstehen durch zweimalige Einführung des Radikals C_nH_{2n-7} in das Molekül der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} oder durch dreimalige Einführung dieses Radikals in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Aufserdem gehört hierher der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_4(C_6H_5)_2$, welcher direkt 8 Atome Brom aufzunehmen im Stande ist.

Die Einführung der Radikale C_nH_{2n-7} in das Molekül des Benzols und seiner Homologen erfolgt ähnlich wie bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Dibrombenzol und Brombenzol mit Natrium, so erhält man Diphenylbenzol:

$$C_6H_4Br_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = C_6H_4(C_6H_5)_2 + 4NaBr.$$

Oder man lässt Zinkstaub auf ein Gemisch der Haloïdderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ (mit dem Haloïd in der Seitenkette) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} einwirken:

$$C_6H_6 + 2C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Ebenso wirkt Zinkstaub auf ein Gemenge des Haloïdderivates $C_nH_{2n-7}Cl$ und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-14}:

$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5 + HCl.$$

Die Kohlenwasserstoffe von der angedeuteten Constitution sind fest und sieden unzersetzt bei hoher Temperatur. Sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation (mit CrO_3) werden zunächst die vorhandenen (nicht aromatischen) Seitenketten angegriffen. Aus dem Kohlenwasserstoff $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ entsteht zunächst das Keton $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Aus Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ wird erst das Diketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$ gebildet, das bei weiterer Oxydation eine Phenylgruppe verliert und in Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ übergeht. Sind keine nicht aromatische Seitenketten vorhanden, so verbrennt jeder Benzolrest zu Carboxyl. Das Diphenylbenzol

$C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ liefert bei der Oxydation zunächst Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ und dann Terephtalsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff $CH(C_nH_{2n-7})_3$ erhält man, wenn man P_2O_5 auf das Gemenge eines sekundären Alkohols $(C_nH_{2n-7})_2.CH(OH)$ und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} einwirken läst.

$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_3.CH + H_2O.$$
$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_5.CH_3 = (CH_3.C_6H_4).CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Sie entstehen ferner bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Quecksilberverbindungen $Hg(C_nH_{2n-7})_2$ und Haloïdderivaten $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$:

$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.CHCl_2 = (C_6H_5)_3.CH + HgCl_2$$

und beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Chloraluminium. $CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff gleichen im Allgemeinen ganz den übrigen, oben erwähnten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-22}, unterscheiden sich aber von diesen sehr auffallend dadurch, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sich zunächst ein Sauerstoffatom mit dem tertiären Wasserstoff verbindet und daher einen tertiären Alkohol erzeugt. $(C_6H_5)_3.CH + O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. So leicht erfolgt diese Sauerstoffanlagerung, dass z. B. Triphenylbenzol nicht blos von Chromsäure, sondern sogar von Bromwasser, in Triphenylcarbinol umgewandelt wird. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass Chlor und Brom zunächst nicht den Wasserstoff der aromatischen Gruppen verdrängen, sondern tertiären Wasserstoff. $(C_6H_5)_3.CH + Br_2 = (C_6H_5)_3.CBr + HBr$. Die erhaltenen Substitutionsprodukte zeichnen sich nun durch eine grofse Unbeständigkeit aus: sie enthalten eben das Haloïd nicht im aromatischen Kerne. Erhitzt man sie, für sich, zum Kochen, so zerfallen sie in Haloïdwasserstoffsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-24}. Beim Kochen mit Wasser tauschen sie langsam, beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig rasch, das Haloïd gegen Hydroxyl aus. $(C_6H_5)_3.CBr + H_2O = HBr + (C_6H_5)_3.CH(OH)$. — Enthält ein solcher Kohlenwasserstoff (mit tertiärem Wasserstoff) noch andere (nicht aromatische) Seitenketten, so unterliegen diese der normalen, weiteren Oxydation. Daher liefert z. B. Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ bei der Oxydation zunächst das tertiäre Carbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CH_3$ und dann die Säure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Gegen conc. Salpetersäure und Vitriolöl verhalten sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} wie Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe überhaupt, d. h. sie geben Nitroderivate und Sulfonsäuren, mit NO_2, resp. SO_3H im Kern.

Ein besonderes Interesse bieten die Diamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH(C_nH_{2n-7})$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}. Sie entstehen beim Behandeln eines Gemenges der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ (oder der entsprechenden Chloride $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$) und salzsauren Basen $C_nH_{2n-7}.NH_2$ mit Chlorzink. $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5) + H_2O$. Die Reaktion ist eine ganz allgemeine und findet auch bei substituirten Aldehyden statt und sehr leicht mit tertiären Basen. $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_5$. Die entstehenden Verbindungen haben natürlich basische Eigenschaften, sie verbinden sich aber auch mit Benzol. Oxydationsmittel lagern direkt ein Atom Sauerstoff an und erzeugen tertiäre Carbinole z. B. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ (Malachitgrün), die sich durch ein intensives Färbevermögen auszeichnen.

Die Triamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.CH$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} können durch Reduktion der Nitroderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH(C_nH_{2n-8}.NO_2)$ dargestellt werden, oder einfacher durch Behandeln der Carbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ mit Schwefelammonium. $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH) + H_2S = (NH_2.C_6H_4)_3.CH + H_2O + S$. Diese Körper sind farblose Basen (Leukobasen), welche durch Oxydationsmittel sehr leicht (schon durch Erhitzen mit Chloranil $C_6Cl_4O_2$) in die Triamidocarbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ zurück verwandelt werden.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{10}$.

1. **Diacetenylphenyl** $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Schütteln der Kupferverbindung von Acetenylbenzol $C_6H_5.C:CH$ mit alkoholischem Ammoniak und Luft. $2C_8H_6 + O = C_{16}H_{10} + H_2O$ (Glaser, *A.* 154, 159). — Lange Nadeln (aus 50 procentigem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, in gelinder Wärme, verkohlt. Absorbirt direkt 8 Atome Brom. Bewirkt in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung keine Fällung.

Pikrinsaures Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glasglänzende, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°

2. **Pyren** (Phenylenaphtalin) $C_{10}H_6:C_6H_4$. *Vorkommen.* Findet sich, neben

Chrysen $C_{18}H_{12}$, in den letzten Antheilen, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers bis zur Coaksbildung übergehen (GRAEBE, *A.* 158, 285). Im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Das feste Rohprodukt wird mit CS_2 behandelt, welches Pyren aufnimmt und das Chrysen zurücklässt. Man verdunstet den Schwefelkohlenstoff, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit einer kalten, alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das ausgefällte Pikrat zerlegt man mit NH_3 und krystallisirt den Kohlenwasserstoff wiederholt aus Alkohol um. — Monokline Tafeln (HINTZ, *B.* 10, 2143). Schmelzp.: 148—149° (H.). Siedet unzersetzt weit oberhalb 360°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle. und bei Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Wird von Chromsäure in ein Chinon übergeführt. Jodwasserstoff wirkt reducirend. Mit Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Vitriolöl liefert leicht eine Sulfonsäure.

Pikrinsaures Pyren (charakteristisch) $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (HINTZ). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in CS_2 und Aether, sehr leicht in Benzol. Kann ohne Zersetzung mit wässrigem Alkohol gekocht werden.

Pyrenhexahydrür $C_{16}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Pyren mit viel Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 200° (GRAEBE). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Verwandelt sich, beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, wieder in Pyren. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure nicht gefällt.

Dibrompyrenbromid $C_{16}H_8Br_4$. *Darstellung.* Man setzt Pyren, unter einer Glocke, Bromdämpfen aus (GRAEBE). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; ziemlich reichlich löslich in Nitrobenzol und Anilin.

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Pyren in CS_2 (GR.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und CS_2, wenig löslich in siedendem Benzol, leicht in heißem Nitrobenzol und Anilin.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt Pyren mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und Wasser (GR.). — Man übergießt eine conc. wässrige Lösung von Kaliumnitrit mit einer ätherischen Pyrenlösung und gießt langsam sehr verdünnte Schwefelsäure nach. Nach eintägigem Stehen wird die Aetherschicht abdestillirt und der Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und Chloroform erwärmt. Hierbei bleibt etwas Dinitropyren ungelöst; das in Lösung gegangene Nitropyren wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 580). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149,5—150,5° (HINTZ). Wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heißem, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (GRAEBE). — Feine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 200° und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol, reichlicher in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dinitropyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GR.). — Glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt etwas oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, wenig in siedendem Eisessig.

Amidopyren $C_{16}H_{11}N = C_{16}H_9.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitropyren mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIEDT). — Glänzende, quadratische Blättchen (aus wässrigem Alkohol), die sich auf dem Filter zu bronzefarbigen, metallglänzenden Häuten zusammenlegen. Schmelzp.: 116°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Säuren zeigen eine blaue Fluorescenz, die um so stärker hervortritt je verdünnter die Lösungen sind. Eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes färbt Fichtenholzspähne intensiv roth. — $C_{16}H_{11}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{16}H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Hell pistaziengrünes Pulver aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$.

1. **p-Diphenylbenzol** $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dibrombenzol für sich, oder besser mit Brombenzol C_6H_5Br gemengt, mit Natrium (RIESE, *A.* 164, 168). Bei der Zersetzung von Benzolkalium C_6H_5K mit Bromäthyl oder mit Wasser (ABELJANZ, *B.* 9, 11). Entsteht, neben Isodiphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 174, 230) oder eines Gemenges von Benzol und Toluol (CARNELLEY, *Soc.* 37, 712) durch eine glühende Röhre. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhielten BARTH u. SCHREDER (*B.* 11, 1338), neben Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, einen nicht flüchtigen Körper, der beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol lieferte. — Kleine Blättchen.

Schmelzp.: 205°. Siedep.: 383° (CRAFTS); 404—427° (CARNELLEY); 250° bei 45 mm (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 124). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, leichter in Aether, CS_2, Ligroïn, leicht in siedendem Benzol; die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig p-Phenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_2$ und dann Terephtalsäure.

Dinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{12}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von p-$C_{18}H_{12}$ in essigsaurer Lösung (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 125). — Lange, monokline Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 277°. Schwer löslich, in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Nitrobenzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure eine oberhalb 290° schmelzende Säure.

Trinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-$C_{18}H_{12}$ direkt mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 127). — Feine, hellgelbe, rhombische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 195°. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Liefert mit Zinn und Salzsäure eine krystallisirte Base, die bei 169,5° schmilzt und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst.

2. **Iso-(o-?)Diphenylbenzol.** *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl und p-Diphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes, eisernes Rohr (SCHULTZ, *A.* 174, 233; 203, 129). Das Rohprodukt wird destillirt und das über 360° Siedende mit Aether oder heißem Alkohol behandelt. Hierdurch geht Isodiphenylbenzol in Lösung. Die Lösungen werden abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem, heißem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten krystallisirt Isodiphenylbenzol. — Lange, sternförmig gruppirte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°; Siedep.: 363°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Benzoësäure und etwas m-Diphenylcarbonsäure(?).

Trinitroisodiphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Isodiphenylbenzol mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 130). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in heißem Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Giebt mit Zinn und Salzsäure eine bei 288° schmelzende Base.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{16}$.

1. **Triphenylmethan** $CH(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Quecksilberphenyl auf 150° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 907); entsteht, in kleiner Menge, auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid und Benzol mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 12, 976). Beim Kochen von β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ (s. d.) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Benzol mit P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 7, 1204). Beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1877, 321); ebenso aus Methylenchlorid (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526) oder aus Benzotrichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (MAGATTI, *B.* 12, 1468; H. SCHWARZ). — *Darstellung.* Man setzt zu einem Gemenge von 200 g Chloroform und 700 g Benzol allmählich Chloraluminium. Hört die Entwickelung von HCl auf, so erwärmt man auf 60° und trägt Chloraluminium ein, bis kein HCl mehr entweicht (nach 30 Stunden). Man gießt das Produkt in Wasser, hebt die Benzolschicht ab und destillirt sie. Zwischen 200—300° geht Diphenylmethan über, oberhalb 300° destillirt Triphenylmethan, das man durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 252; vrgl. H. SCHWARZ, *B.* 14, 1516). — Auch beim Behandeln eines Gemenges von Chlorkohlenstoff CCl_4 und Benzol mit Chloraluminium entsteht wesentlich Triphenylmethan (FISCHER). — Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Krystallisirt in 3 Modifikationen (LEHMANN, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 360° (HEMILIAN); 358—359° bei 754 mm (CRAFTS, *J.* 1878, 67). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig. Krystallisirt unverändert aus Toluol, aber aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6. Vitriolöl wirkt kaum ein; mit rauchender Schwefelsäure wird leicht eine Sulfonsäure erhalten. Beim Behandeln mit Brom und Wasser oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3.C(OH)$ gebildet.

Nachweis von Triphenylmethan. Man löst den Kohlenwasserstoff in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Zinkstaub und Eisessig und fällt die saure Lösung mit NH_3. Den Niederschlag (p-Leukanilin) erhitzt man mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig auf einem Platinblech. Es bildet sich Fuchsin (p-Rosanilin). (Bestätigung durch das Absorptionsspektrum) (FISCHER).

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{16}.C_6H_6$. Große, wasserhelle Krystalle, die an der Luft bald verwittern. Schmelzp.: 76°. (KEKULÉ, FRANCHIMONT).

Chlortriphenylmethan (Triphenylcarbinolchlorid) $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3.CCl$. *Darstellung.* Man behandelt Triphenylcarbinol mit PCl_5, giefst das Produkt in das 5—6fache Volumen Ligroïn, verdampft die filtrirte Lösung auf ein möglichst kleines Volumen und bringt sie dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesogen und abgepresst (FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: 105—115° (HEMILIAN). Zerfällt beim Erhitzen oberhalb 250° in HCl, Triphenylmethan und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem sofort in HCl und Triphenylcarbinol gespalten. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinoläthyläther. Geht beim Behandeln mit Zinkäthyl glatt in Triphenylmethan über.

Bromtriphenylmethan $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$. *Darstellung.* Man setzt ein Gemisch von Triphenylmethan und (1 Mol.) Brom, gelöst in der 3—4fachen Menge CS_2, dem Sonnenlichte aus und reinigt das gebildete Bromid durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1520). — Kleine, rhombische (?) Krystallkörner. Schmelzp.: 152°. Fängt bei 200° an HBr zu entwickeln; zerfällt bei stärkerem Erhitzen in HBr und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nur langsam zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und darauf folgendes Versetzen mit Wasser quantitativ in HBr und Triphenylcarbinol.

Bei einem Versuche, wobei Brom im Dunkeln auf Triphenylmethan einwirkte, erhielt SCHWARZ wenig eines in braunen Täfelchen krystallisirenden Bromids $C_{19}H_{12}Br_4$ oder $C_{19}H_{16}Br_4$ (?).

Trinitrotriphenylmethan $C_{19}H_{13}N_3O_6 = CH(C_6H_4.NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von $C_{19}H_{16}$ in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit kleinen Mengen Eisessig aus (FISCHER). — Kleine schuppige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (HEMILIAN), 206—207° (FISCHER). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Aether. Giebt bei der Reduktion p-Leukanilin $C_{16}H_{13}(NH_2)_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Trinitrotriphenylcarbinol oxydirt.

Amidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N = CH(C_6H_5)_2(C_6H_4.NH_2)$. *Bildung.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 7 Thln. salzsaurem Anilin und 8—10 Thln. Chlorzink auf 150° (O. FISCHER, ROSER, *A.* 206, 155). — Prismen oder Blättchen (aus Aether oder Ligroïn). Krystallisirt aus Benzol, mit Benzol verbunden, in Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwache Base. Die Salze sind in kaltem Wasser, sowie in Alkohol, schwer löslich.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{17}N.C_6H_6$. Lange Nadeln. — $C_{19}H_{17}N.HCl$. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethylamidotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $C_{17}H_{24}N_2$, beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* 187, 209). Beim Erhitzen gleicher Theile Benzhydrol und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 150° (O. FISCHER, *A.* 206, 113). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol. Giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Dickflüssiges Oel (P.). — Auch das Sulfat und Nitrat sind ölig. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol (P.)

Jodmethylat $C_{19}H_{15}N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidotriphenylmethan mit Jodmethyl und Holzgeist auf 110°; aus Dimethylamidotriphenylmethan und Jodmethyl (FISCHER, ROSER). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185°.

Diamidotriphenylmethan $C_{19}H_{18}N_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Anilin mit Zinkstaub BÖTTINGER, *B.* 12, 195; vrgl. *B.* 11. 276 und 841), oder besser mit Zinkchlorid bei 100° (O. FISCHER, *A.* 206, 147). Beim Erwärmen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Bittermandelöl mit Chlorzink entsteht eine Bittermandelölverbindung der Base $C_{19}H_{18}N_2$, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile zerlegt wird. $3C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.N:CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$ — und: $C_6H_5.CH(C_6H_4.N.C_7H_6)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + 2C_7H_6O$ (FISCHER). — *Darstellung.* Man reibt 13 Thle. salzsaures Anilin mit der gleichen Menge $ZnCl_2$ zusammen, trägt nach und nach, und unter Erwärmen im Wasserbade, 16 Thle. Bittermandelöl ein. Hierauf fügt man etwas Wasser hinzu und erhitzt 6—10 Stunden lang auf 110—120°. Das Produkt wird mit verd. Schwefelsäure destillirt, der Rückstand mit überschüssiger conc. Natronlauge versetzt und mit Wasser destillirt, um Anilin zu entfernen. Die nicht flüchtige Base wird durch Lösen in verd. Schwefelsäure und Fällen mit viel Wasser vom Harze befreit, endlich mit NH_3 gefällt. Die freie Base wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man ein Benzoladditionsprodukt erhält, das bei 110° alles Benzol abgiebt (FISCHER). — Kugelige Aggregate (aus wasserfreiem Aether).

Schmelzp.: 139° (F.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn. Liefert beim Behandeln mit wässriger salpetriger Säure das Phenol $C_{19}H_{16}O_2$ und beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol Triphenylmethan. Wird von Oxydationsmitteln, durch Erhitzen des salzsauren Salzes auf 150°, oder durch Behandeln der Base mit Alkohol und Chloranil in einen violetten Farbstoff übergeführt.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{18}N_2.C_6H_6$. Glänzende Prismen oder kugelige Aggregate. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 106° (F.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. — $(C_{19}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in fleischfarbigen Flocken gefällt. — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat ist in absolutem Alkohol schwer löslich.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün) $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl oder Benzylidenchlorid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. Fischer, *A.* 206, 122). Beim Erhitzen von Diamidotriphenylmethan mit Jodmethyl und Holzgeist auf 130° (O. Fischer, *B.* 12, 1693). Beim Behandeln von Malachitgrün mit Zink und Salzsäure (Döbner, *B.* 11, 1239; 13, 2228). — *Darstellung.* Man versetzt ein Gemenge von 10 Thln. Bittermandelöl und 25 Thln. Dimethylanilin allmählich mit 20—25 Thln. Chlorzink und erwärmt schließlich im Wasserbade. Die zähe Masse wird dann mit so viel Wasser vermischt, dass ein nicht zu dicker Brei entsteht, den man weiter erhitzt, bis nur noch wenig Dimethylanilin vorhanden ist. Man übersättigt hierauf mit Natronlauge und destillirt die flüchtigen Nebenprodukte durch Einleiten von Wasserdampf ab. Die rückständige Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (O. Fischer, *A.* 206, 122). — Dimorph. Krystallisirt aus Benzol in triklinen (?) Nadeln mit dem Schmelzpunkte 102°, aus Alkohol in triklinen Tafeln vom Schmelzp.: 93—94° (Lehmann, *B.* 12, 798). Beide Modifikationen lassen sich in einander überführen. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der Luft, schneller durch Oxydationsmittel, dabei in das Carbinol $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ übergehend. Schüttelt man die Base mit Braunstein und verd. Schwefelsäure, so wird Ameisenaldehyd gebildet.

Salze: O. Fischer. — $C_{23}H_{26}N_2.2HCl$. Nadeln; geht bei 100° völlig in $C_{23}H_{26}N_2.HCl$ über; — $C_{23}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Weißer Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen); färbt sich an der Luft etwas schmutzig grün. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichgrüne Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Grünfärbung und Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_{23}H_{26}N_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (Fischer). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 218—222°, dabei wieder in $C_{23}H_{26}N_2$ und $CH_3.J$ zerfallend. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{20}(NO_2)_6N_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan in rothe Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (O. Fischer). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

m-Nitrodiamidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N_3O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink auf 100° (O. Fischer, Ziegler, *B.* 13, 671). — Hellgelbe Krystalldrusen (aus Aether-Ligroïn). Schmelzp.: 136°. Aus der Lösung in Benzol krystallisirt die Verbindung $C_{19}H_{17}N_3O_2.C_6H_6$ in citronengelben Krystallen. Dieselbe schmilzt bei 81°; löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroïn. Verliert bei 100—120° alles Benzol. — Giebt beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure Pseudoleukanilin $C_{19}H_{19}N_3$.

m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{25}N_3O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.(C_6H_4.NO_2)$. *Darstellung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink bei 100° (E. u. O. Fischer, *B.* 12, 802). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol. Bildet mit Säuren farblose Salze. Giebt bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure m-Nitrobittermandelölgrün.

Jodmethylat $C_{23}H_{25}N_3O_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Nitrodiamido- oder von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Holzgeist und Jodmethyl auf 110° (Fischer, Ziegler, *B.* 13, 672). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung und Grünfärbung bei 225°. Verliert, längere Zeit auf 200° erhitzt, alles Jodmethyl und hinterlässt $C_{23}H_{25}N_3O_2$.

Triamidotriphenylmethan $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$. a. p-Leukanilin. *Vorkommen.* In der rohen Fuchsinschmelze (Graebe, *B.* 12, 2241). — *Bildung.* Bei der

Reduktion von Trinitrotriphenylmethan mit Zinkstaub und Eisessig (O. u. E. FISCHER, *A.* 194, 272) oder von p-Rosanilin mit Zink oder mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1862, 349). p-Nitrobenzaldehyd giebt bei längerem Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Chlorzink auf 120° p-Nitrodiamidotriphenylmethan, welches beim Behandeln mit Zinkstaub glatt in Leukanilin übergeht (O. FISCHER, GREIFF, *B.* 13, 670). — *Darstellung.* Eine concentrirte Lösung von p-Rosanilin in überschüssiger Salzsäure wird allmählich mit Zinkstaub versetzt. Aus der abgegossenen Lösung wird durch conc. Salzsäure salzsaures Leukanilin gefällt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 268). — Wird von Oxydationsmitteln (Erhitzen mit $HgCl_2$; Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, am leichtesten durch Versetzen der heifsen alkoholischen Lösung mit Chloranil — Vorlesungsversuch) in p-Rosanilin übergeführt. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol Triphenylmethan (FISCHER). — $C_{19}H_{19}N_3.3HCl + H_2O$. Feine Tafeln (FISCHER).

Diazo-p-Leukanilin. Das Chlorid dieser Base $C_{19}H_{13}N_6.Cl_3$ erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem p-Leukanilin und Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 269). — Krystallisirt sehr schwer. Die verdünnten Lösungen haben eine grünblaue Farbe, welche durch Zusatz starker Säuren verschwindet. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Aurin $C_{19}H_{14}O_3$.

Pentamethylleukanilin $C_{24}H_{29}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH(C_6H_4.NH.CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentamethyl-p-Rosanilin mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100, im Rohr (HOFMANN, *B.* 6, 360). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 163—165° (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 799). — $(C_{24}H_{29}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Grofse dicke Prismen, ziemlich löslich in Wasser.

Hexamethylleukanilin $C_{25}H_{31}N_3 = C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3$. *Darstellung.* In ein im Wasserbade erwärmtes Gemenge von 4 Thln. Chloral und 10 Thln. Diamethylanilin trägt man allmählich 2 Thle. festes Chlorzink ein, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, aus dem Rückstande die flüchtigen Basen durch Wasserdampf abgetrieben und derselbe dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei bleibt Hexamethylleukanilin ungelöst (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). — Kleine Prismen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 250°. Geht beim Schütteln mit Braunstein und verd. Schwefelsäure quantitativ in Pentamethylrosanilin (Methylviolett) und Ameisenaldehyd über.

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}N_3(CH_3)_6.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Leukanilin mit 2 Thln. Holzgeist und $2^1/_2$ Thln. Jodmethyl auf 100° (HOFMANN, GIRARD, *B.* 2, 448). Aus p-Nitrobittermandelölgrün durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure und Erhitzen des gebildeten Reduktionsproduktes (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) mit Jodmethyl und Holzgeist (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 2344). — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (H., G.). — $C_{28}H_{40}N_3J_3 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Oxydirt sich leicht (H., G.). Schmilzt bei 185° unter starker Gasentwickelung zur dunkelblauvioletten Flüssigkeit (FISCHER). Fast unlöslich in heifsem Alkohol. Verliert beim Erhitzen an der Luft Jodmethyl und geht zum Theil in Methylviolett über.

b. Pseudoleukanilin $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und conc. Salzsäure (O. FISCHER, ZIEGLER, *B.* 13, 672). — Linsengrofse diamantglänzende Rosetten (aus Aether-Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in Nadeln, die bei 145° schmelzen. Die benzolfreie Base löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und schwer in Ligroïn. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° einen rein violetten Farbstoff, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst (Unterschied von p-Leukanilin). — $(C_{19}H_{19}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether.

Tetramethylpseudoleukanilin $C_{23}H_{27}N_3 = (C_6H_4.NH_2).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan oder von m-Nitrobittermandelölgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 802). — Kugelig vereinigte Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°.

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Base $C_{23}H_{27}N_3$ mit Jodmethyl und Holzgeist auf 115—120° (O. u. E. FISCHER, *B.* 12, 802). Aus Pseudoleukanilin mit Jodmethyl und Holzgeist (E. u. O. FISCHER, B. 13, 673). — Krystallisirt sehr schwer. In Wasser sehr leicht löslich. Verliert bei längerem Erhitzen auf 200° Jodmethyl und liefert eine Base, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff erzeugt. — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver; schwer löslich in Wasser.

Triphenylmethantrisulfonsäure $C_{19}H_{13}(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen

von Triphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH wird ein krystallisirtes Phenol gebildet (HEMILIAN, *B.* 7, 1205). — $Ba_3(C_{19}H_{13}S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Feine Nadeln; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfonsäure $C_{23}H_{23}N_2(HSO_3)$. *Darstellung.* Man trägt die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ (siehe Triphenylcarbinol) in überschüssige, rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt gelinde. Die freie Säure wird dann an Natron gebunden (DOEBNER, *B.* 13, 2226). — Grüne Nadeln mit rothbraunem Reflex; sehr leicht löslich in heißem Wasser mit grüner Farbe, weniger in kaltem. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — Das Natriumsalz bildet silberglänzende Blättchen; es löst sich leicht in heißem Wasser, schwieriger in kaltem. Färbt sich an der Luft bald grün. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

2. **Benzyldiphenyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$. a. p-Benzyldiphenyl. *Bildung.* Entsteht, neben Isobenzyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 433). — *Darstellung.* Man versetzt eine auf 100° erwärmte Lösung von 5 Thln. Diphenyl in 4 Thln. Benzylchlorid mit Zinkstaub und destillirt, sobald die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Was unter 310° übergeht, dient zu neuen Operationen, vom Rückstande destillirt man die Hälfte ab. Aus dem Destillate scheidet sich beim Stehen p-Benzyldiphenyl ab, das man abpresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das von p-Benzyldiphenyl abfiltrirte Oel wird im luftverdünnten Raume destillirt und ebenso die im Destillate, nach einigem Stehen, ausgeschiedenen Krystalle. — Blättchen. Schmelzp.: 85°; Siedep.: 285—286° (bei 110 mm). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Phenylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. (Chromsäuregemisch wirkt nicht ein). Mit Brom und Salpetersäure entstehen harzige Produkte. Löst sich nicht in kaltem Vitriolöl; beim Erwärmen entweicht SO_2, und das Vitriolöl färbt sich intensiv blauroth. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

b. Isobenzyldiphenyl (o-Benzyldiphenyl?). *Bildung.* Siehe p-Benzyldiphenyl. — Scheidet sich aus heißen Lösungen ölig aus; bei langsamen Verdunsten entstehen monokline Nadeln. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 283—287° (bei 110 mm). In Lösungsmitteln leichter löslich als p-Benzyldiphenyl. Wird von gewöhnlichem Chromsäuregemisch nicht angegriffen; mit CrO_3 und Eisessig tritt totale Verbrennung ein. Giebt mit Brom ein öliges Substitutionsprodukt, aus dem sich beim Stehen Krystalle ausscheiden. Verhält sich gegen Pikrinsäure und Vitriolöl wie das p-Derivat, nur ist die Lösung in Vitriolöl braunroth.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$.

1. **Diphenyltolylmethan** $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Leukanilin mit salpetriger Säure und Alkohol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 282). — *Darstellung.* 100 g Leukanilin werden in 500 g Vitriolöl gelöst und die Lösung in Portionen von je 40 g, nach Zusatz von 5 ccm Wasser, in der Kälte mit salpetriger Säure gesättigt. Die überschüssige salpetrige Säure wird durch Luft abgeblasen und die Lösung dann in je 250 g siedenden Alkohols allmählich eingetragen. Alle Flüssigkeiten werden hierauf durch höchst conc. Kalilauge genau neutralisirt, die Lösungen auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand und krystallisirt das Destillat aus Holzgeist um. — Prismen, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Schmelzp.: 59—59,5°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist. Geht beim Behandeln mit CrO_3 und Eisessig in Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{17}(OH)$ über. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten, ein Trinitroderivat, aus dem durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure Leukanilin und aus diesem gewöhnliches Rosanilin dargestellt werden kann.

Triamidodiphenyltolylmethan (Leukanilin) $C_{20}H_{21}N_3 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.[C_6H_3(NH_2).CH_3]$. *Darstellung.* Durch Digeriren eines Rosanilinsalzes mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1862, 349). [HOFMANN wandte bei seinen Versuchen käufliches Rosanilin an, dessen Hauptmenge allerdings aus der Verbindung $C_{20}H_{21}N_3O$ (gebildet aus Anilin und o-Toluidin) besteht. Daneben kommt aber in demselben ein isomeres Rosanilin und p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ vor. Es ist daher zweifelhaft, ob sich die nachfolgenden Angaben auf ein völlig homogenes Leukanilin beziehen]. — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als flockiger Niederschlag gefällt; kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 100°. Schwer löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von Oxydationsmitteln (Erhitzen mit Arsensäure u. s. w.) in Rosanilin übergeführt. —

$C_{20}H_{21}N_3.3HCl + H_2O$. — $(C_{20}H_{21}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, wird durch heifses zersetzt. — $C_{20}H_{21}N_3.3HNO_3$. Nadeln, zersetzt sich bei 100°.

Triphenylleukanilin $C_{38}H_{33}N_3 = C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von käuflichem Triphenylrosanilin mit Zink und Salzsäure, (HOFMANN, *J.* 1863, 418). — Sprödes Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren. Löslich in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Triphenylrosanilin übergeführt.

Diazoleukanilin. *Bildung.* Man erhält das salzsaure Salz beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Leukanilin. Es wird aus dieser Lösung, durch Zusatz von Alkohol und Aether, als eine klebrige, hellgelbe Masse gefällt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 281). — Diazoleukanilinsulfat liefert beim Kochen mit Wasser das Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{15}N_6Cl_3.3Au.Cl_3 + H_2O$. Schwer löslich.

2. **p-Diphenyltolylmethan** $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Toluol (HEMILIAN, *B.* 7, 1209) oder von p-Phenyltolylcarbinol $C_6H_5.CH(C_6H_4.CH_3).OH$ und Benzol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 263) mit P_2O_5. — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 71° (F.); destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation erst ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ und dann eine Säure $C_{20}H_{16}O_2$.

3. **Dibenzylbenzole** $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol entstehen, neben Diphenylmethan, **zwei** isomere Dibenzylbenzole, und zwar die α-Modifikation in gröfserer Menge (ZINCKE, *B.* 6, 119). Beim Behandeln eines Gemenges von Methylal und Benzol mit Vitriolöl entstehen dieselben Produkte: Diphenylmethan, β- und viel α-Dibenzylbenzol (BAEYER, *B.* 6, 221; ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzylbenzol. *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe mit Aether, worin sich β-$C_{20}H_{18}$ leichter löst, und dann mit Alkohol, worin α-$C_{20}H_{18}$ weniger löslich ist (ZINCKE). — Flache, starkglänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 α-Dibenzoylbenzol $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_4$ und etwas α-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

Tetrachlordibenzylbenzol $C_{20}H_{14}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2.C_6H_4$. Siehe Dibenzoylbenzol (Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$).

β-Dibenzylbenzol. Lange, schmale, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Viel leichter löslich als α-$C_{20}H_{18}$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 β-Dibenzoylbenzol und etwas β-Benzoylbenzoësäure.

Ein Gemenge von α- und β-Dibenzylbenzol krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, glänzenden Spiefsen, die constant bei 83—84° schmelzen.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$.

1. **Dibenzyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich in 2 oder mehr isomeren Modifikationen, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzyltoluol aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 392—396°; 280—285° bei 30—40 mm; spec. Gew. = 1,049. Fluorescirt. Spaltet sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Toluol, Wasserstoff, Anthracen und Isoanthracen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert bei der Oxydation Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, 2 isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

2. **Phenylditolylmethan** $(CH_3.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Phenyltolylpinakolin $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit Natronkalk auf 300°. $C_{28}H_{24}O + NaOH = C_{21}H_{20} + C_7H_5O_2.Na$ (Benzoësäure) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 70). — Kleine Prismen oder warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig.

Tetramethyldiamidophenylditolylamin $C_{25}H_{30}N_2 = C_6H_5.CH.[C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2]_2.(CH:N(CH_3)_2:CH_3 = 1:2:4)$. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang ein Gemenge von 5 Thln. Dimethyl-m-Toluidin und 2 Thln. Benzaldehyd mit soviel $ZnCl_2$, dass eine breiartige Masse entsteht, auf 120—130°, wäscht das Produkt mit Wasser und entfernt Benzaldehyd und Dimethyltoluidin durch Destillation mit Wasser. Die rückständige Base wird in verd. H_2SO_4 gelöst, mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. (O. FISCHER, *B.* 13, 808). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 109°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, heifsem Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Verbindet sich mit Mineral-

säure, aber nicht mit Essigsäure. Liefert bei der Oxydation keinen Farbstoff. — $C_{25}H_{30}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in goldgelben Kryställchen.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{22}$.

1. **Propyltriphenylmethan** $C_3H_7.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Das **Tetramethyldiamidoderivat** $C_{26}H_{32}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ entsteht bei mehrtägigem Digeriren von Cuminol mit Dimethylanilin, Chlorzink und wenig Wasser bei 120° (O. FISCHER, *A.* 206, 139). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Liefert beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure einen blaugrünen Farbstoff. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure scheint Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_6H_3(NO_2)_2.CH[C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2]$ (Schmelzp.: 206°) zu entstehen (ZIEGLER).

Salze: ZIEGLER, *B.* 13, 786. — $C_{26}H_{32}N_2.2HCl$. Zerfließliches Krystallpulver; — $C_{26}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelb, krystallinisch, wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Pikrat. $C_{26}H_{32}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zeisiggrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Explodirt bei 200°.

Jodmethylat $C_{26}H_{32}N_2.(CH_3J)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (Z.).

7. Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Ditolyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Paraldehyd und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1194). — Flüssig. Siedep.: 350—360°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure.

XXXVIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$.

1. **Chrysen** $\begin{matrix}C_6H_4.CH \\ \vert \quad \Vert \\ C_{10}H_6.CH\end{matrix}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 299; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 270). *Vorkommen.* In den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers und des Theers aus Fetten und Oelen (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 136; WILLIAMS, *J.* 1855, 633); im Braunkohlentheer (ADLER, *B.* 12, 1891). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Bernsteins (PELLETIER, WALTER, *A.* 48, 345). Beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ durch eine glühende Röhre (BUNGENER, GRAEBE, *B.* 12, 1079). — *Darstellung.* Die zuletzt übergehenden Antheile des Steinkohlentheers bestehen aus Pyren und Chrysen, die man durch Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff trennt. Das Chrysen bleibt ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt. Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kocht man das Chrysen mit Alkohol und etwas Salpetersäure, wodurch der Farbstoff zerstört wird (LIEBERMANN). — SCHMIDT stellte durch Erhitzen von chrysenhaltigem Anthracen mit Alkohol und Sapetersäure das schwer lösliche Dinitroanthrachinonchrysen dar und zerlegte dann dieses mit Zinn und Salzsäure. Das Chrysen wurde, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, sofort farblos erhalten. — Schuppen oder rhombische, flache Oktaëder (aus Benzol oder Eisessig). Besitzt eine intensiv rothviolette Fluorescenz. Schmelzp.: 250°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 0,097 Thle. und bei Siedehitze 0,17 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 0,24 Thle. und bei 100° 5,39 Thle (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig; ziemlich löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Dampfdichte = 7,95 (ber. = 7,89) (KNECHT, *B.* 10, 2075). Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ oxydirt. Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung: auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° findet keine Reduktion statt. Charakteristisch für Chrysen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und besonders mit Dinitroanthrachinon (s. d.).

Pikrat $C_{18}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Chrysen und Pikrinsäure (S.). — Lange, rothe Nadeln (GALLETLY, *J.* 1864, 532). Wird durch Alkohol in seine Componenten zerlegt, ist aber bei Gegenwart von alkoholischer Pikrinsäure beständig. (L.).

Dichlorchrysen $C_{18}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Ueberleiten von Clor über Chrysen bei 100° (SCHMIDT). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 267°. Kaum löslich in kochen-

dem Alkohol CS_2, Aether. Sublimirt in Nadeln. Wird von alkoholischer Kalilauge nur beim Erhitzen im Rohr angegriffen.

Trichlorchrysen $C_{18}H_9Cl_3$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von Chlor über Chrysen bei 160—170° (SCHMIDT). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in siedendem Benzol in erheblicher Menge.

Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorchrysochinon, beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 158, 313). — Gelbrothes Harz; sehr schwer löslich.

Dibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Chrysen in CS_2 mit Brom (SCHMIDT). — Glänzende Nadeln (aus Benzol)· Schmelzp.: 273°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Chrysochinon. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Kali scheidet erst bei 170—180° Bromkalium ab und erzeugt zugleich Chrysen. Auch beim Glühen mit Kalk wird Chrysen regenerirt.

Bei der direkten Einwirkung von Brom auf Chrysen scheinen Tetra- und Pentabromchrysen zu entstehen (S.).

Nitrochrysen $C_{18}H_{11}(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt möglichst fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) im Wasserbade (S.). Das gelbe Chrysen lässt sich auch durch Kochen mit absolutem Alkohol und etwas Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) nitriren, das farblose nicht (L.). Das Produkt wird sublimirt und das Sublimat aus Benzol umkrystallisirt. — Dicke, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 209° (L.). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leichter in Benzol und Eisessig.

Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), sublimirt das Produkt und krystallisirt das Sublimat aus Benzol um (S.). — Feine gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig löslich in siedendem Eisessig.

Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrysen in rauchender Salpetersäure (L.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wenig löslich in siedendem Eisessig. Nicht sublimirbar; verpufft heftig bei starkem Erhitzen.

Tribromdinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von Tetranitrochrysen mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1894). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer in Benzol und Aether.

2. **Isochrysen** (Triphenylen). *Bildung.* Entsteht, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Diphenyl durch Behandeln von Brombenzol mit Natrium (SCHULTZ, *A.* 174, 229). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Aus den Nebenprodukten von der Darstellung des Diphenyls, durch Zerlegen von Benzoldampf in der Hitze, isolirten SCHMIDT und SCHULTZ (*A.* 203, 135) bei 196° schmelzendes Triphenylen. Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine orangegelbe Verbindung.

3. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ **im Braunkohlentheer.** *Darstellung.* Die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers werden mit Benzol und Pikrinsäure versetzt und das ausgefällte Pikrat durch NH_3 zerlegt. Es resultirt ein Oel, das, in CS_2 gelöst und anhaltend mit Chlor oder Brom behandelt, krystallisirte Verbindungen $C_{18}H_8Cl_4$, resp. $C_{18}H_8Br_4$ liefert. Diese erhitzt man mit Zinkstaub und erhält dadurch die Stammsubstanz (?) $C_{18}H_{12}$ (BURG, *B.* 9, 1207). — Blätter, grüngelb fluorescirend. Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, CS_2. Beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ein rothbrauner, amorpher Körper $C_{10}H_6O_2$ (?), der sich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig löst. Brom, in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffes eingetragen, erzeugt ein (aus kochendem Benzol) in kleinen Nadeln krystallisirendes Tribromderivat $C_{18}H_9Br_3$. Beim Bromiren des direkten Produktes aus Theeröl entsteht aber ein Tetrabromderivat, und est daher zweifelhaft, ob der aus dem Produkt $C_{18}H_8Br_4$ erhaltene Kohlenwasserstoff im Braunkohlentheer enthalten ist. — Die Derivate $C_{18}H_8Cl_4$ und $C_{18}H_8Br_4$ lösen sich nur in siedendem Xylol und krystallisiren daraus in kleinen Nadeln.

4. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ (?), *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Naphtalin mit Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 532). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—186°. Nicht sublimirbar und nicht destillirbar. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt ein harziges Nitroderivat und ein krystallisirtes, bei 112° schmelzendes Bromderivat.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{14}$.

Diphenylenphenylmethan $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Tri-

phenylmethan, beim Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ über 200° (HEMILIAN, *B.* 7, 1208; E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 256). Beim Erhitzen von 10 Thln. Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ mit 12 Thln. P_2O_5 und Benzol auf 140—150° (HEMILIAN, *B.* 11, 202, 837). Entsteht auch in sehr kleiner Menge bei der Destillation von Benzoësäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 910) oder Phtalsäure (MILLER, *Ж.* 11, 259); etwas mehr wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). — *Darstellung.* Man destillirt Bromtriphenylmethan (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1522). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Behandeln mit Chromsäuremischung o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Wird von Natriumamalgam, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220°, nicht angegriffen.

Dibromdiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 181—182°.

Tribromdiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{11}Br_3$. *Darstellung.* Durch direktes Bromiren von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Glänzende Körner. Schmelzp.: 167—171°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$.

1. **Diphenylentolylmethan** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol $(C_{12}H_8)CH(OH)$ mit Toluol und P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 11, 203). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure.

2. **Benzylfluoren** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3\langle\begin{matrix}CH_2\\C_6H_4\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 443). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

3. **Phenylanthracenhydrür** — siehe Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$.

XXXIX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{14}$.

1. **Phenylanthracen** $C_6H_5.C_{14}H_9$. *Bildung.* Beim Glühen von Phenylanthrol $C_{20}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 202, 61). Entsteht auch in sehr geringer Menge beim Glühen von Diphenylphtalid und von Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$ mit Zinkstaub (BAEYER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig Phenyloxanthranol $CO\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle C(C_6H_5).OH$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe, krystallisirte Verbindung.

Dihydrür $C_{20}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylanthracen oder von Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 150—170° (BAEYER). — Krystalle. Schmelzp.: 120—120,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Phenyloxanthranol oxydirt. Giebt mit Pikrinsäure eine bräunlichrothe, krystallisirte Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ oder $C_{20}H_{20}$, der bei 86—88° schmilzt.

2. **Dinaphtyle** $(C_{10}H_7)_2$. a. *αα*-Dinaphtyl. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen einer Benzollösung von Bromnaphtalin mit Natrium; entsteht, neben Phtalsäure, einer Säure $C_{20}H_{14}O_4$ u. a. Körpern, beim Kochen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure (F. LOSSEN, *A.* 144, 77). Entsteht, neben 2 isomeren Dinaphtylen, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes Rohr (SMITH, *B.* 10, 1272, 1603; *Soc.* 35, 225). — *Darstellung.* Man kocht Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure, die mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verdünnt dann mit Wasser und kocht den filtrirten Niederschlag wiederholt mit Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Was über 360° übergeht, wird gesondert aufgefangen und wiederholt aus Alkohol und Ligroïn (unter Zusatz von Thierkohle)

umkrystallisirt (SMITH, *Soc.* 35, 225). — Rhomboidale Tafeln. Schmelzp.: 154°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2 und Benzol.

Hexachlordinaphtyl $C_{20}H_8Cl_6$. *Darstellung.* Durch anhaltendes Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Dinaphtyl in CS_2 (LOSSEN). — Gelbes Harzpulver. Wird von Natriumamalgam in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Dibromdinaphtyl $C_{20}H_{12}Br_2$. Lange, dünne, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 215°. Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht in Benzol, äufserst leicht in CS_2. Sehr beständig (LOSSEN).

Hexabromdinaphtyl $C_{20}H_8Br_6$. Gelbes Harz. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (LOSSEN).

Tetranitrodiphenyl $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dinaphtyl in rauchende Salpetersäure (LOSSEN). — Orangegelbes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol.

b. $\alpha\beta$-Dinaphtyl *Bildung.* Entsteht, neben $\beta\beta$-Dinaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SnCl_4$ durch eine rothglühende Röhre (SMITH, *J.* 1877, 392). Das Produkt wird mit kaltem Ligroïn ausgezogen und die beiden in Lösung gegangenen Modifikationen des Dinaphtyls durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Ligroïn getrennt. — Kleine, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 76° (SMITH, *Soc.* 35, 227). In Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als $\beta\beta$-Dinaphtyl. Leicht löslich in Ligroïn.

c. $\beta\beta$-Dinaphtyl (Isodinaphtyl). *Bildung.* Beim Durchleiten von Naphtalindämpfen durch ein rothglühendes Rohr (SMITH, *J.* 1870, 568); entsteht, neben $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$-Dinaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes Rohr (SMITH, *B.* 10, 1272, 1603). Beim Eintropfen einer Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ oder CCl_4 in eine glühende Röhre; beim Ueberleiten eines Gemisches von Naphtalin und Bromnaphtalin über glühenden Natronkalk (SMITH, *Soc.* 35, 229). — Schwach blau fluorescirende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter iu kochendem Benzol, leicht in CS_2.

Tetrachlordinaphtyl $C_{20}H_{10}Cl_4$. Amorph, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (SMITH, POYNTING, *J.* 1874, 446).

Durch anhaltendes Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt bis auf 350°, zerfällt Isodinaphtyl in Perchlorbenzol C_6Cl_6 und Perchloräthan C_2Cl_6, ohne dabei Perchlordiphenyl zu liefern (SMITH, *B.* 12, 2131).

Heptabromdinaphtyl $C_{20}H_7Br_7$. Gleicht dem Tetrachlordinaphtyl (SMITH, POYNTING).

Dinaphtylsulfonsäuren. 1. α-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Erhitzen von Isodinaphtyl mit überschüssigem Vitriolöl auf 140—150°. Man bindet das Säuregemenge an Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst Krystalle des β-Salzes (SMITH, *J.* 1877, 391). — Kleine, gelbliche Schuppen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, wenig in Alkohol.

2. β-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Isodinaphtyl mit 2 Thln. Vitriolöl auf 180—190° (SMITH). — Gleicht der α-Säure, ist aber weniger löslich, ebenso ihre Salze.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{16}$.

1. **α-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Darstellung.* In eine kaltgehaltene Lösung von 5 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform giefst man allmählich 10 Thle. Vitriolöl. Man lässt, unter häufigem Schütteln, 12 Stunden lang stehen, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Den Rückstand filtrirt man, kocht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Das über 300° Siedende wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRABOWSKI, *B.* 7, 1605). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Löslich in 15 Thln. siedendem und in 20 Thln. kaltem Alkohol; sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen.

Pikrat $C_{21}H_{16}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der heifsen Lösungen beider Componenten, in Chloroform, in rothgelben Prismen erhalten. — Schmelzp.: 142—143°.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Brom (GR.). — Kurze Nadeln (aus Alkohol-Benzol). Schmelzp.: 193°. Siedet unter geringer Zersetzung. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, viel leichter in $CHCl_3$, Aether, Benzol.

Tetranitrodinaphtylmethan $[C_{10}H_5(NO_2)_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Dinaphtylmethan in 10 Thln. rauchender Salpetersäure (GR.). — Scheidet sich, aus der salpetersauren Lösung, in rhombischen Blättchen ab. Zersetzt sich bei 260—270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; ziemlich leicht löslich in Anilin.

2. **β-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Ketons der

β-Naphtoësäure $(C_{10}H_7)_2.CO$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (M. RICHTER, *B.* 13, 1728). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 92° Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. Schmelzp.: 164° (R.).

Tetranitrodinaphtylmethan $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$. Schmelzp.: 150—160° (R.).

3. **Benzylphenanthren** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.C_6H_3.CH \\ C_6H_4.CH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenanthren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 444). Das Produkt wird destillirt, das Destillat abgepresst, mit Alkohol extrahirt und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 155—156°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Phenanthrenchinon und Benzoësäure.

3. **Dinaphtyläthan** $C_{22}H_{18} = (C_{10}H_7)_2.CH.CH_3$.

Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3 = (C_{10}H_7)_2.CH.CCl_3$ entsteht in 2 isomeren Modifikationen beim Zusammenmischen von 3 Thln. Chloral mit 6 Thln. Chloroform, 8 Thln. Naphtalin und 6 Thln. Schwefelsäure. Man setzt später noch 6 Thle. rauchende Schwefelsäure hinzu, gießt dann in 15—20 Thln. Wasser, destillirt das Chloroform ab und kocht den unlöslichen Niederschlag mit 10—15 Thln. Alkohol aus. Den Rückstand kocht man mit dem gleichen Gewicht Benzol und erhält beim Erkalten Krystalle von β-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI, *B.* 11, 298).

α-Dinaphtyltrichloräthan konnte bis jetzt nicht frei von der β-Form erhalten werden. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als Letzteres. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dinaphtyldichloräthylen.

β-Dinaphtyltrichloräthan. Krystalle. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Anilin. Zerfällt bei der Destillation oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in HCl und Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Naphtalin, Dinaphtylacetylen $C_{22}H_{14}$ und Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$.

Tetranitrodinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. β-$C_{22}H_{15}Cl_3$ in 10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (GRABOWSKI). — Krystallpulver. Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

XL. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28}.

1. **Dinaphtyläthylen** $C_{22}H_{16} = (C_{10}H_7)_2.C:CH_2$.

α-Dinaphtyldichloräthylen $C_{20}H_{14}Cl_2 = (C_{10}H_7)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Dinaphtyltrichloräthan mit ¹/₅ Thln. CaO (GRABOWSKI, *B.* 11. 299). Das Rohprodukt wird in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, das beim Erkalten auskrystallisirende β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von α-$C_{22}H_{14}Cl_2$ in rauchender Salpetersäure. — Schmelzp.: 213—214°.

β-Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Destillation von β-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI). — Kurze prismatische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 219°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom ein Substitutionsprodukt.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren von β-$C_{22}H_{14}Cl_2$. — Schmelzp.: 292—293°.

2. **Diphenylnaphtylmethan** $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2.CH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Durch 4—5 stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 15 Thln. Naphtalin und 15 Thln. P_2O_5 auf 140—145° (LEHNE, *B.* 13, 358). — Krystallisirt, je nach dem Lösungsmittel, in 2 Modifikationen, die bei 134 und bei 149° schmelzen und sich in einander überführen lassen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol. Sublimirt unzersetzt. Giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch eine kleine Menge einer bei 205—206° schmelzenden Säure.

XLI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{14}$.

1. **Dinaphtylacetylen** $C_{10}H_7.C:C.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinaphtyltrichloräthan mit Zinkstaub oder besser mit (10 Thln.) Natronkalk (GRABOWSKI, *B.* 11, 301). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Destillirt (unzersetzt?) oberhalb 360°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit kalter, rauchender Salpetersäure eine noch nicht bei 360° schmelzende Nitroverbindung.

2. **Picen.** *Vorkommen.* In den pechartigen Rückständen von der Destillation des Braunkohlentheers und des Petroleums. Geht als letztes Produkt über bei der Destillation dieser Rückstände bis zur Trockne und wird aus dem Destillat durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol gereinigt (BURG, *B.* 13, 1834; GRAEBE, WALTER, *B.* 14, 175. Siehe Benzerythren s. unten). — Große, farblose, blau fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 337—339° (cor.: 345°) (B.); Siedep.: 518—520° (G., W.). Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.; wenig löslich in kochendem Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in kochendem Cumol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon $C_{22}H_{12}O_2$.

Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von in $CHCl_3$ gelöstem Brom in, mit $CHCl_3$ übergossenes, Picen (BURG). — Feine Nadeln (aus Xylol). Unlöslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig; leicht löslich in kochendem Xylol. Schmelzp.: 294—296°. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Picen.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{18}$.

1. **Triphenylbenzol** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetophenon. $3CH_3.CO.C_6H_5 = C_{24}H_{18} + 3H_2O$ (BERTHOLD, ENGLER, *B.* 7, 1123). — Rhombische Tafeln (aus Aether; vrgl. ARZRUNI, *J.* 1877, 393). Schmelzp.: 169—170°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in wässrigem Alkohol, Aether und CS_2, leicht in Benzol.

Bromtriphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{24}H_{18}$ in CS_2. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (B., E.).

Trinitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{15}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{24}H_{18}$ mit rauchender Salpetersäure (B., E.). — Sublimirt in gelben Blättchen.

2. **Benzerythren** $C_{24}H_{18}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl u. s. w., beim Durchleiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 134). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 307—308°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig und in kaltem Benzol. Löst sich mit grüner Farbe in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure.

Vielleicht identisch mit Picen $C_{22}H_{14}$ (S. oben).

3. Diphenylphenylenmethan $C_{25}H_{20} = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2$.

Darstellung. Man löst 15 g Diphenyl in 250 g Eisessig, giebt 5 g Methylal nnd dann wenig einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und Schwefelsäure hinzu. Nach 24 stündigem Stehen, wird, innerhalb eines Tages, ein Gemisch aus 100 g Eisessig und 100 g Vitriolöl zugesetzt und nach 12 Stunden noch 200 g Vitriolöl (WEILER, *B.* 7, 1188). $2(C_6H_5.C_6H_5) + CH_2O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O$. — Kleine, monokline Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 162°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Löst sich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Diphenyl-Phenylketon $C_{25}H_{10}O$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{22}$.

1. **Tetraphenyläthan** $(C_6H_5)_2.CH.CH.(C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310). Bei 6—8 stündigem Erhitzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ oder dessen Aether $(C_{13}H_{11})_2O$ (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431) mit Zink und Salzsäure (ZAGUMENNY, *A.* 184, 176). Bei wiederholtem Destilliren von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 24; ZAGUMENNY). Beim Behandeln von β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 67). Beim Kochen von Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2$ (aus Benzophenon und alkoholischem Schwefelammonium) mit Alkohol und Kupferpulver (ENGLER, *B.* 11, 926). Beim Behandeln von Diphenylcarbinolchlorid

$(C_6H_5)_2$.CHCl mit Natrium (ENGLER). — *Darstellung.* Aus $C_{26}H_{22}S_2$ (siehe Benzophenon) und Kupfer (ENGLER). — Große Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 206—207° (ENGLER); 209° (ZAGUMENNY). Löslich in 7 Thln. siedendem Benzol, in 21 Thln. siedender Essigsäure und in 128 Thln. kochendem Weingeist (von 95%) (Z.). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert bei der Oxydation Benzophenon (ST.).

Verbindung mit Benzol $C_{26}H_{22}.C_6H_6$. Krystallisirt aus der Lösung von Tetraphenyläthan in Benzol in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern (ZAGUMENNY).

Tetranitrotetraphenyläthan $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Beim Nitriren von $C_{26}H_{22}$ in der Kälte (ENGLER). — Kleine Nädelchen (aus Anilin). Giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat, dessen Salze krystallisiren.

Oktomethyltetramidotetraphenyläthan $C_{34}H_{42}N_4 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CH.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Dimethylanilin (SCHOOP, *B.* 13, 2199). — Säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 300°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. Chinon. — $C_{34}H_{42}N_4.4HCl.2PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag; zersetzt sich bei 100°. — Pikrat $C_{34}H_{42}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glänzende Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Tetrasulfonsäure $C_{26}H_{18}(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{26}H_{22}$ mit 8 Thln. Vitriolöl (ENGLER). — Krystallisirt aus Alkohol. Zerfließt an der Luft. Giebt beim Schmelzen mit Kali ein Phenol $C_{26}H_{18}(OH)_4$. — $Ba_2.C_{26}H_{18}S_4O_{12}$ (bei 110°). Krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

2. **Kohlenwasserstoff** $C_{12}H_8(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Diketons $C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160—180° (WOLF, *B.* 14, 2032). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{28}H_{26}$. *Bildung.* Bei der Reduktion des β-Pinakolins $C_{28}H_{24}O$ (aus p-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_7H_7$ dargestellt) durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor bei 210—220° (THÖRNER, *A.* 189, 118). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—213,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Toluol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether; ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig.

XLII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32}.

1. **Dinaphtylanthrylen** $C_{22}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3$ mit 15 Thln. Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothgluth (GRABOWSKI, *B.* 11, 302). Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation. — Krystallblätter. Schmelzp.: 270°. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitroderivat, das bei 360° nicht schmilzt.

Pikrat $C_{22}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Auflösen beider Componenten (in Chloroform) in Krystallen erhalten.

2. **Tetraphenyläthylen** $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2.C{:}C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit fein zertheiltem Silber (BEHR, *B.* 3, 752; 5, 277). Entsteht, neben viel Triphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und Benzol mit $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B* 14, 1526). $2CHCl_3 + 4C_6H_6 = C_{26}H_{20} + 6HCl$. Entsteht, neben Tetraphenyläthan, beim Erhitzen von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310) Der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{10}$ (S. 1252) ist vielleicht Tetraphenyläthylen. — Spießige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 221° (B.; ST.); 204° (SCHWARZ). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Benzol. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure erst α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und dann Benzophenon. Mit Brom entsteht $C_{26}H_{15}Br_5$ (?).

Tetrasulfonsäure. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{26}H_{20}$ mit Vitriolöl (BEHR, *B.* 5, 278). — Giebt beim Schmelzen mit Kali das Phenol $C_{26}H_{16}(OH)_4$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht.

3. **Tetratolyläthylen** $C_{30}H_{28} = (CH_3.C_6H_4)_2.C{:}C.(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Toluol, Chloroform und $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 215°.

4. **Tetraxyläthylen** $C_{34}H_{36} = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.C{:}C.[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Xylol, $CHCl_3$ und $AlCl_3$ (SCHWARZ). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 244—245°.

XLIII. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-34}.

Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ — siehe Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.

XLIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36}.

1. **Kohlenwasserstoff** $C_{26}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{14}$, beim Ueberleiten von Fluoren $C_{13}H_{10}$ über mäfsig erhitztes Bleioxyd (HARPE, van DORP, *B.* 8, 1049). Man behandelt das Gemenge mit Benzol-Alkohol, wobei zunächst $C_{26}H_{14}$ auskrystallisirt. Der gelöst bleibende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Grofse, rothe, rhombische Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 383). Schmelzp.: 182—183°. Siedet oberhalb 360°. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren.

Pikrat $C_{26}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht zersetzbar.

Hydrür $C_{26}H_{18}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von $C_{26}H_{16}$ mit Natriumamalgam (HARPE, DORP). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 241—242°.

2. **Kohlenwasserstoff** $C_{32}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Diphenylbenzol u. s. w., beim Durchleiten eines äquivalenten Gemenges von Benzol und Toluol durch eine rothglühende, eiserne Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Wurde nicht völlig rein erhalten. In Alkohol leichter löslich als p-Diphenylbenzol. Siedep.: 404—427°. Giebt mit CrO_3 ein Chinon $C_{32}H_{26}O_2$.

XLV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38}.

1. **Kohlenwasserstoff** $C_{26}H_{14}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{16}$ (s. d.), beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd (HARPE, DORP, *B.* 8, 1049). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 270°.

2. **Pentaphenyläthan** $C_{32}H_{26} = (C_6H_5)_3.C.CH(C_6H_5)_2$.

Pentaphenylchloräthan $C_{32}H_{25}Cl = (C_6H_5)_5.C_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln eines in Aether gelösten Gemisches von Benzol und CCl_4 mit Natrium (GUARESCHI, *J.* 1877, 403). — Schmelzp.: 120—125° Siedet oberhalb 340°. Giebt mit Salpetersäure ein Nitroderivat.

Dekamethylpentamidoderivat $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_5.C_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen eines Gemenges von Chloral und Dimethylanilin mit Chlorzink, in der Kälte (O. FISCHER, *A.* 206, 120). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkoh ol und Aether. Starke Base.

XLVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40}.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt überdestillirenden Antheilen des amerikanischen Petroleums, wenn die Destillation bis zur Coaksbildung fortgesetzt wird. Das hierbei übergehende grünliche, feste Produkt — Petrocen genannt — ist ein complexes Gemenge (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 28).

Untersuchung des Petrocens (PRUNIER). Das Petrocen wird mit Alkohol (von 94%) ausgekocht und die Lösungen heifs filtrirt. Hierdurch werden Paraffine und etwas Anthracen ausgezogen. Das in heifsem Alkohol Unlösliche bildet ²/₃ des Rohproduktes; kalter Aether entzieht ihm Pyren, Fluoranthen und Anthracen. Wird das Ungelöste nun mit CS_2 (oder $CHCl_3$) behandelt, und zwar erst in der Kälte und dann in der Wärme, so werden Chrysen, Chrosochinon u. a. Körper ausgezogen. Was nun ungelöst zurück bleibt, wird mit Benzol ausgekocht, worin es sich fast vollständig löst. Aus der Benzollösung krystallisiren, beim Erkalten und Concentriren, gelbe, hochschmelzende Kohlenwasserstoffe, die man entfernt. Die Benzollösung hinterlässt, bei weiterem Eindampfen, eine dickliche Flüssigkeit, welche man mit dem 5—6 fachen Volumen Alkohol schüttelt. Es

entsteht hierdurch ein fester Niederschlag, den man in sehr viel kochendem Ligroïn (Siedep.: 100°) löst. Was beim Erkalten auskrystallisirt, ist ein Gemenge von Petrocin $C_{12}H_8$ (?) und dem Kohlenwasserstoffe C_7H_4 (?). Kochender Eisessig löst aus diesem Gemenge den kleineren Antheil, das Petrocin (S. 1250), und hinterlässt den Kohlenwasserstoff C_7H_4.

Kohlenwasserstoff C_7H_4 (?). Krystallkörner oder Pulver. Schmelzp.: 119°; spec. Gew. = 1,096 bei 15°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2 und in heifsem Ligroïn. Wird von Chromsäure äufserst schwer angegriffen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$. *Darstellung.* Das Rohpetrocen wird destillirt und die am höchsten siedenden Antheile mit Lösungsmitteln behandelt. Die Antheile mit dem höchsten Schmelzpunkt (200—240°) bilden das rohe Carbopetrocen (PRUNIER). Das Produkt wird zunächst durch Auskochen mit Alkohol von Anthracen befreit, dann mit kaltem Ligroïn und hierauf mit Aether gewaschen, bis letzterer sich nur blassgelb färbt. Nun wird wieder mit Alkohol (von 95%) und dann mit Chloroform ausgekocht. Das Unlösliche giebt jetzt an kochenden Alkohol Carbopetrocen ab. — Blättchen oder sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in CS_2 und in heifsem Ligroïn oder Benzol, schwer löslich in heifsem Chloroform, leichter in Eisessig. Besitzt eine blauviolette Fluorecenz, welche verschwindet wenn die Lösungen dem Lichte ausgesetzt werden. Chromsäure wirkt leicht ein und erzeugt einen ziegelrothen, in Benzol löslichen Körper. Verbindet sich leicht und in mehreren Verhältnissen mit Pikrinsäure.

Pikrate. $C_{24}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen der Componenten in Chloroform. — Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185°. — $C_{24}H_8.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Bestandtheile der bei der Destillation von amerikanischem Petroleum hinterbleibenden Coaks: PRUNIER, VARENNE, *Bl.* 33, 567. Durch CS_2 haben P. und V. aus diesen Coaks einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_2$ (?) isolirt (*J.* 1880, 435).

XLVII. Kohlenwasserstoff von unbekannter Zusammensetzung.

Chrysogen. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (FRITZSCHE, *Z.* 1866, 139). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, dann mit Aether gewaschen und wieder aus Benzol umkrystallisirt. — Verwachsene, orangefarbene Tafeln (aus Benzol oder Essigsäure). Schmelzp.: 280—290°. Löslich in 2500 Thln. kaltem und in 500 Thln. kochendem Benzol; in 2000 Thln. kochendem Eisessig und in 10000 Thln. kalter Essigsäure, noch weniger löslich in Aether und Alkohol. — Hält, nach Abzug von 2,3% Asche, C = 94,3 — 95,0; H = 4,7—5,7%. Chrysogen, in kleinen Mengen farblosen Kohlenwasserstoffen zugesetzt, färbt diese stark gelb. Die Lösungen des Chrysogens werden an der Sonne gebleicht. Das entfärbte Chrysogen wird beim Schmelzen wieder orangegelb. — Giebt mit Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz) eine in feinen, olivenfarbigen, goldglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

Phenole mit 1 Atom Sauerstoff.

XLVIII. Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

Dieselben werden sich wahrscheinlich durch Zerlegung der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ darstellen lassen: $(OH)C_6H_4.C_4H_6.CO_2H = CO_2 + (OH).C_6H_4.C_4H_7$. Das Schmelzen dieser Säuren mit Kali führt nicht zum Ziel (s. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$). Die Bildung von Isobutenylphenolen $C_4H_7.C_6H_4.OH$ aus Oxybenzoësäure-Aldehyden und Isobuttersäure ist aber offenbar auf eine Spaltung, im status nascens, einer zunächst gebildeten Säure $C_nH_{2n-10}O_3$ zurückzuführen. $OH.C_6H_4.COH + C_3H_7.CO_2H = OH.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H + H_2O = OH.C_6H_4.C_4H_7 + CO_2 + H_2O$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Aether ist von Perkin entdeckt worden. Sie beruht auf der Zerlegung der Aether der haloïdsubstituirten Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ durch Sodalösung. Bedingung zum Eintritt dieser Reaktion ist die Gegenwart von Haloïd

und Carboxyl am gleichen Kohlenstoffatom. $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CHJ.CO_2H = CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH_2 + CO_2 + HJ$.

1. Vinylphenole $C_8H_8O = CH_2{:}CH.C_6H_4.OH$.

1. o-Vinylphenol. **Methyläther** (o-Vinylanisol) $C_8H_7O.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$ (Additionsprodukt von HJ an o-Methoxyphenylakrylsäure) mit Sodalösung (PERKIN, *B.* 11, 515). — Flüssig. Siedep.: 195—200°. Spec. Gew. = 1,0095 bei 15°, = 1,000 bei 30°. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° in eine durchsichtige, glasartige Masse.

Dibrom-o-Vinylanisol $C_9H_8Br_2O = CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribrommelilotmethylläthersäure mit einer verdünnten Sodalösung (PERKIN, *Soc.* 39, 418). $CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H = CO_2 + HBr + CH_3O.C_8H_5Br_2$. — Gelbes Oel. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. p-Vinylphenol. **Methyläther** $C_8H_7O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von HJ an p-Methoxyphenylakrylsäure und Soda (PERKIN). — Siedep.: 204—205°. Spec. Gew. = 1,0029 bei 15°, = 0,9956 bei 30°.

2. Allylphenole $C_9H_{10}O = C_3H_5.C_6H_4.OH$.

1. o-Allylphenol. **Methyläther** $C_9H_9O.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Additionsproduktes von HJ an die o-Säure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Soda (PERKIN). — Siedep.: 222—223°. Spec. Gew. = 0,9972 bei 15°, = 0,9884 bei 30°.

2. p-Allylphenol. **Methyläther** $C_9H_9O.CH_3$. *Bildung.* Wie das o-Derivat aus der entsprechenden p-Säure (PERKIN). — Siedep.: 232°. Spec. Gew. = 0,9852 bei 30°.

3. **Anol.** *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von (10 Thln.) Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit (8 Thln.) Aetzkali auf 200—230° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Destillirt unter Zersetzung bei 250°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Wasser. Beim Stehen einer Lösung von Anol an der Luft wandelt es sich in braunes Oel um. Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Anol mit verdünnten Säuren. Löst sich in Kali und wird daraus durch Säuren, in der Kälte, unverändert gefällt.

Methyläther (Anethol, Anisstearopten) $C_{10}H_{12}O = CH_3O.C_6H_4(CH{:}CH.CH_3)$. *Vorkommen.* Neben wenig eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ im Anisöl (durch Destillation der zerstossenen Samen von Pimpinella Anisum mit Wasser, in Südrussland, bereitet. Ausbeute 2—3% Oel). Das Esdragonöl (durch Destillation der Blätter von Artemisia Dracunculus mit Wasser bereitet) besteht fast nur aus Anethol (LAURENT, *A.* 44, 313; GERHARDT, *A.* 44, 318; 52, 401). Sternanisöl (aus dem Samen von Illicium anisatum) besteht zu $^4/_5$ aus Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 58). Fenchelöl (aus dem Fenchel, d. h. den Früchten von Anethum Foeniculum *Linné*) hält, neben Anethol, eine gröfsere Menge Terpen als das Anisöl (CAHOURS, *A.* 41, 75).

Bildung. Beim Erhitzen von p-Methoxyphenylcrotonsäure $(CH_3O)C_6H_4(CH{:}CH.CH_2.CO_2H) = CO_2 + (CH_3O).C_6H_4.(CH{:}CH.CH_3)$ (PERKIN, *J.* 1877, 382). — Blätter. Schmelzp.: 21,1°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,989 bei 28° (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552). Optisch inaktiv. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure, Jod, Chlorzinn und Antimonchlorid in das isomere Anisoïn über. Mit Chlorzink entsteht das isomere Metanethol. PCl_5 erzeugt Chloranethol. Beim Erhitzen mit festem Kali auf 200—230° werden p-Oxybenzoësäure und Anol $C_9H_{10}O$ gebildet (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). Zerfällt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) in Jodmethyl und ein Harz (LADENBURG, LEVERKUS, *A.* 141, 260). Erhitzt man mit Jodwasserstoffsäure auf 260°, so entstehen Oktylen C_8H_{16} (Siedep.: 150°) oder der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 210 bis 212°) (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Fluorbor wandelt das Anethol, in der Kälte, in ein gelbes Harz um. Wirkt das Fluorbor auf kochendes Anethol, so bilden sich Anisol, $C_6H_5.OCH_3$ und eine bei 225° siedende Flüssigkeit $C_{11}H_{16}O$ (LANDOLPH, *Bl.* 30, 517). Beim Behandeln von Anethol mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Anissäure, mit verdünnter Salpetersäure werden Anisaldehyd und der Körper $C_{10}H_{16}O$ erhalten.

Polymere Modifikationen des Anethols. 1. **Anisoïn** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *Bildung.* Beim Schütteln von Anisöl mit kleinen Quantitäten conc. Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure (CAHOURS, *A.* 41, 63); bei der Einwirkung von $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267), einer Lösung von Jod in Jodkalium (RHODIUS, *A.* 65, 230) oder von Benzoylchlorid (UELSMANN, KRAUT, *J. pr.* 77, 490) auf Anethol. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—145° (K., Ü.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht verändert. Zerfällt bei der Destillation in flüssiges Metanethol und Isanethol (KRAUT, SCHLUN, *J.* 1863, 522).

Dinitroanisoïn $[C_{10}H_{10}(NO_2)_2O]x$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 73) oder Anisoïn (KRAUT, *Gm.* 7, 207). — Pulver. Entwickelt beim Kochen mit conc. kaustischen Alkalien viel Ammoniak.

2. **Metanethol** $(C_{10}H_{12}O)x$. *Bildung.* Beim Eintropfen von Anethol auf geschmolzenes Chlorzink (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Anethol mit $3^1/_2$ Thln. Chlorzink, erhitzt das Gemenge 2—3 Minuten lang, bis eine Destillation beginnt, und leitet dann überhitzten Wasserdampf ein. Das krystallinische Destillat zerreibt man mit Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, und krystallisirt es aus Eisessig oder Aether um (PERRENOUD, *A.* 187, 68). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 132°; siedet unter theilweiser Zersetzung über 300° (P.). Sublimirt bei 115—120°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Aether und noch weniger in kaltem Alkohol; leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2, sehr leicht in kochendem Eisessig. Wird von Salpetersäure und Brom lebhaft angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entsteht nur Essigsäure.

Metanetholsulfonsäure $C_{10}H_{11}O.(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. Metanethol in 4—6 Thln. kalter, conc. Schwefelsäure (PERRENOUD, *A.* 187, 73). — $Ca(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Grofse, rechteckige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Säulen. Reichlich löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{11}O.SO_2Cl$. Dicke Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 182—183°. Löslich in Aether, Eisessig und Chloroform.

3. **Flüssiges Metanethol** $(C_{10}H_{12}O)x$. *Bildung.* Bei der Destillation von Anisoïn (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552; vrgl. GERHARDT, *J. pr.* 36, 272); bei der Destillation von Anethol mit Chlorzink (GERHARDT). — Siedep.: 232,5; spec. Gew. = 0,9706 bei 18° (K., SCH.). Geht beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure in Anisoïn über. Wandelt sich beim Erhitzen auf 320° theilweise in Isanethol um. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}O.(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von flüssigem Metanethol in conc. Schwefelsäure; bleibt die Lösung von 1 Thl. Anethol in 3—4 Thln. conc. Schwefelsäure 24 Stunden lang kalt stehen, und setzt man hierauf Wasser zu, so fällt Anisoïn aus, während Anetholsulfonsäure gelöst bleibt (GERHARDT, *J. pr.* 36, 275). — $Ba(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Amorph, gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Bleisalz ist ebenfalls amorph und in Wasser sehr löslich.

4. **Isanethol** $(C_{10}H_{12}O)x$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Anisoïn. Wird das Produkt mit Wasser destillirt, so bleibt Isanethol zurück, während flüssiges Metanethol übergeht (KRAUT, SCHLUN). — Hellgelb, dickflüssig. Bleibt bei 380° unverändert. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Geht, mit conc. Schwefelsäure in Berührung, in Anisoïn über. Alkoholisches Kali wirkt weder auf Isanethol noch auf flüssiges Metanethol ein.

Additionsprodukte des Anethols. 1. $C_{10}H_{12}O.HCl$. *Bildung.* Beim Sättigen von von Anethol mit Salzsäuregas (CAHOURS, *A.* 41, 60).

2. $C_{10}H_{12}O.NOCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in Anethol (TÖNNIES, *B.* 12, 169). — Geht bei der Reduktion in eine Base $C_{10}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6(NH_2)$ über.

3. Bromid $C_{10}H_{12}O.Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kaltgehaltenen, ätherischen Lösung von Anethol mit Brom (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 94). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Anetholhydrüre. 1. **Anetholhydrür** $C_{10}H_{14}O$. *Bildung.* Anethol, bei Siedehitze mit Fluorbor behandelt, spaltet sich in Anetholhydür, Anisol und Kohle (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Riecht campherartig. Siedep.: 220°.

2. **Aniscampher** $C_{10}H_{16}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Anisaldehyd, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anethol (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Siedep.: 190—193°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch in Anissäure übergeführt.

3. **Anetholhexahydrür** $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure, bei längerem Erhitzen von Aniscampher $C_{10}H_{16}O$ mit alkoholischer Kalilauge im Rohr (LANDOLPH, *B.* 13, 146). — Krystallisirt bei 0° in langen, feinen Nadeln, die bei 18—19° schmelzen. Siedep.: 198°. Leichter als Wasser. Riecht unangenehm, schimmelartig. Unlöslich in Kalilauge.

Anethol und alkoholisches Kali. Beim Erhitzen von Anisöl mit alkoholischem Kali auf 185° entstehen zwei Produkte, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 13, 147).

1. $C_{16}H_{18}O_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 87°.

Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Essigsäureanhydrid das syrupartige Diacetat $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. $C_{14}H_{16}O_2$. Durch längere Behandlung mit alkoholischem Kali geht der Körper $C_{16}H_{18}O_3$ völlig in $C_{14}H_{16}O_2$ über. — Harzartig. Schmelzp.: 65°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Acetat $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{15}(C_2H_3O)O_2$. Rothgelbes Harz. Schmelzp.: 40°.

Anethol und salpetrige Säure. Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Anethol mit $NaNO_2$ entstehen die beiden Verbindungen $C_{10}H_{12}O.N_2O_3$ und $C_{10}H_{10}O.N_2O_2$ (TÖNNIES, *B.* 13, 1845).

1. **Verbindung** $C_{10}H_{12}O.N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2(N_2O_3).CH_3$. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in NH_4Cl und das salzsaure Salz der

Base $C_{10}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5(OH).NH_2$. Geht durch wasserentziehende Mittel in $C_{10}H_{13}NO$ über.

2. **Verbindung** $(C_{10}H_{10}O.N_2O_2)_2 = [CH_3O.C_6H_4.C_2(CH_3)(NO_2)N]_2$ (?). Schmelzp.: 97°. Zersetzt sich gegen 240°. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch und von kalten, wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Wird von alkoholischer Kalilauge in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich in Alkalicarbonaten leicht löst. Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Mit Brom entsteht ein krystallisirtes Substitutionsprodukt $(C_{10}H_9BrN_2O_3)_2$. Geht beim Behandeln mit Sn und HCl über in den

Körper $C_{20}H_{20}N_4O_5$. Krystalle. Wird von Chromsäuregemisch und kalten wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali Anissäure.

Bromderivat $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_5$. *Darstellung.* Durch Bromiren von $C_{20}H_{20}N_4O_5$ oder durch Behandeln von $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_6$ (s. o.) mit Sn und HCl.

Base $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_3(OH).NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von $C_{20}H_{20}N_4O_6$ mit Sn und HCl. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Anissäure. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Stehenlassen der Base $C_{10}H_{13}NO_2$ mit Kali. — Schwach basisch. Löslich in Vitriolöl und in conc. Salzsäure mit rother Farbe. Alle Salze, auch das Platindoppelsalz, werden durch Wasser sersetzt.

Thianisoïnsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Anisöl 1 Stunde lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), destillirt das gebildete Oel für sich und schüttelt das Destillat mit Natriumdisulfit und etwas Alkohol. Hierdurch scheidet sich das Salz $C_{10}H_{13}SO_4.Na$ ab. $C_{10}H_{12}O + NaHSO_3 = C_{10}H_{13}SO_4.Na$. Dieses Salz entsteht nicht durch Behandeln von Anethol mit $NaHSO_3$ (STÄDELER, WÄCHTER, *A.* 116, 161; vrgl. LIMPRICHT, *A.* 97, 365). — Die freie Säure bildet eine krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° und verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr beständig. — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. —Na.Ā + H_2O. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Löslich in 6,5 Thln. kalten Wassers, sehr wenig in kaltem Weingeist, reichlich in kochendem Alkohol. — Mg.$Ā_2$ + $5H_2O$. Tafeln. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. — Ba$Ā_2$ + $3H_2O$. Blättchen. Löslich in 12 Thln. kaltem Wassers; wenig löslich in kochenden Alkohol. Krystallisirt unverändert aus heißer, verdünnter Salzsäure. — Ag.Ā. Warzen. Leicht löslich in Wasser (L.).

Chloranethol $C_{10}H_{11}ClO$. *Bildung.* Beim Vermischen von Anethol mit PCl_5 (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 90). — Flüssig. Erstarrt in niederer Temperatur und schmilzt bei 6°. Siedep.: 258. Spec. Gew. = 1,1154 bei 0°. Giebt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 235—245° siedende Verbindung $C_{10}H_{10}O$ und über 300° siedende Antheile. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit Kalium- oder Silberacetat, ein Acetat darzustellen. Beim Erhitzen von Chloranethol mit Silberacetat auf 250° wird Anissäure gebildet.

Nach LANDOLPH (*B.* 9, 351) siedet das Cloranethol (aus Anethol und PCl_5) bei 228—230° und erstarrt bei 3°. Spec. Gew. = 1,191 bei 20°. Von alkoholischem Kali wird es in einen bei 268—270° siedenden, flüssigen, in Kalilauge löslichen Körper $C_{16}H_{20}O_3$ und in ein anderes, in Kalilauge sehr schwer lösliches, flüssiges Produkt übergeführt (LANDOLPH, *B.* 13, 148).

Trichloranethol $C_{10}H_9Cl_3O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 62). — Syrup. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Anethol mit Brom (CAHOURS, *A.* 41, 60.) — Große Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

3. Butenylphenole $C_{10}H_{12}O = C_4H_7.C_6H_4.OH$.

1. o-Butenylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{10}O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Additions-

produkt von HJ an die Säure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$ und Soda (PERKIN, *B.* 11, 515). — Siedep.: 232—234°. Spec. Gew. = 0,9740 bei 30°.

2. p-Butenylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{10}O.CH_3$. *Darstellung.* Wie die o-Verbindung (PERKIN, *J.* 1877, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 242—245°. Spec. Gew. = 0,9733 bei 30°.

3. o-Isobutenylbenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von 30 Thln. Salicylaldehyd mit 45 Thln. Isobuttersäureanhydrid und 22 Thln. Natriumisobutyrat auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 143). — Siedep.: 223—225°; Spec. Gew. = 1,0171.

4. p-Isobutenylbenzol. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoëaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* 35, 145). — Krystallisirt im Kältegemisch. Siedep.: 230—235°.

Methyläther $C_{10}H_{11}O.CH_3$. *Darstellung.* Aus Anisaldehyd, Isobuttersäure und Natriumisobutyrat (PERKIN). — Krystalle. Schmelzp.: 8,5—9°. Siedep.: 236—237°. Giebt bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure.

XLIX. Phenole $C_nH_{2n-12}O$.

Naphtole $C_{10}H_8O = C_{10}H_7.OH$.

1. *α*-**Naphtol.** *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Naphtylamin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 460). Beim Schmelzen von *α*-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (ELLER, *A.* 152, 275). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°; Siedep.: 278—280° (SCHÄFFER, *A.* 152, 281). Schmelzp.: 96° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Riecht schwach nach Phenol. Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Spec. Gew. = 1,224 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Ein Fichtenspan in die wässrige Lösung von *α*-Naphtol und dann in Salzsäure getaucht, färbt sich an der Sonne sehr bald grün. Geht beim Kochen an der Luft in *α*-Dinaphtylenoxyd $(C_{10}H_6)_2O$ über; aber auch beim Erhitzen von *α*-Naphtol im Rohr auf 350—400° entsteht dieser Körper, neben Naphtalin u. a. Körpern (MERZ, WEITH, *B.* 14, 196). Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° oder beim Kochen mit mäfsig starker Schwefelsäure Naphthyläther $(C_{10}H_7)_2O$. In der wässrigen Lösung von *α*-Naphtol erzeugt Chlorkalk eine tief dunkelviolette Färbung. Beim Kochen mit $KClO_3$ und HCl wird Dichlornaphtochinon gebildet (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). Eisenchlorid scheidet aus wässriger Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet wird. Beim Erhitzen von *α*-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Säure $C_{22}H_{14}O_3$.

Condensationsprodukte aus *α*-Naphtol und Phtalsäure (s. d.) und Pyromellithsäure (s. d.).

Methyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Naphtylamin mit 3 Thln. Holzgeist und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (HANTZSCH, *B.* 13, 1347). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 263—265° (H.). Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,0974 bei 15° (STÄDEL, *B.* 14, 899). Geruchlos; erstarrt nicht bei —10° (MARCHETTI, *J.* 1876, 543). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Salzsäure bei 150° in CH_3Cl und *α*- Naphtol zerlegt. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus *α*-Naphtol, KOH und C_2H_5J (SCHAEFFER, *A.* 152, 286). — Bleibt bei —5° flüssig. Siedep.: 272° (corr.: 280,7°).

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Siedep.: 125—126° (KOELLE, *B.* 13, 1956).

α-**Dinaphtyläther** $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von *α*-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200°, oder bei längerem Einleiten von Salzsäuregas in siedendes *α*-Naphtol (MERZ, WEITH, *B.* 14, 195). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol); glänzende, dicke, rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Aether. Die Lösungen fluoresciren schwach bläulich.

Pikrat $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Morgenrothe Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 114,5—115,5°.

Naphtylphosphat $(C_{10}H_7)_3PO_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Naphtol mit PCl_5 (SCHAEFFER, *A.* 152, 289). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus *α*-Naphtol und Acetylchlorid.

Entsteht auch beim Erhitzen von α-Naphtol mit Essigsäure auf 200° (GRAEBE, *A.* 209, 151). — Breite Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (MILLER, *A.* 208, 248). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser (SCHAEFFER). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, v-Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ und drei chinonartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper. Der flüchtigste von diesen (Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$?) bildet hellorangefarbene Nadeln; Schmelzp.: 120—121°. Dann folgt ein bei 118—119° schmelzender Körper, der aus Ligroïn in orangefarbenen, dicken Prismen und Nadeln krystallisirt. Der am wenigsten flüchtige Körper bildet orangefarbene, feine, lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 113—114° (O. MILLER, *B.* 14, 1601).

Aethylnaphtylcarbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaliumnaphtylat $C_{10}H_7OK$ mit Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 702). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen in CO_2, Alkohol und den Körper $C_{21}H_{12}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ (?) $2C_{13}H_{12}O_3 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_2H_6O$. Der Körper $C_{21}H_{12}O_2$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln; schmilzt bei 240°; löst sich sehr schwer in absolutem Alkohol und wird von wässriger Kalilauge bei 280° angegriffen. Nur schmelzendes Kali spaltet ihn langsam in CO_2 und Naphtol.

Benzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_7$. Große Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Aether.

Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl.OH$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dichlornaphthydrenglykol mit Salzsäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 208). $C_{10}H_8(ClHO)_2 = C_{10}H_7ClO + HCl + H_2O$. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in viel kochendem. Giebt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Färbungen.

Bromnaphtol. Der **Aethyläther** $C_2H_5.OC_{10}H_6Br$ wird durch Bromiren von Aethylnaphtyläther dargestellt (MARCHETTI, *J.* 1879, 543). Er bildet große Prismen. Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

Dibromnaphtol $C_{10}H_5Br_2.OH$. *Darstellung.* Durch Bromiren von α-Naphtol in eisessigsaurer Lösung (BIEDERMANN, *B.* 6, 1119). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Siedet nicht unzersetzt. Wird von alkoholischem Kali leicht in Dioxynaphtol $C_{10}H_5(OH)_3$ übergeführt.

α-Nitrosonaphtol $C_{10}H_6(NO).OH$. 1. α-Nitrosonaphtol. *Bildung.* Entsteht, neben einer viel größeren Menge von β-Nitroso-α-Naphtol, beim Behandeln von α-Naphtol mit salpetriger Säure (FUCHS, *B.* 8, 626). — *Darstellung.* Eine auf 10—5° abgekühlte Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter Kalilauge (40 g KOH enthaltend) wird mit 18 l Wasser verdünnt, mit der Lösung von 70 g KNO_2 versetzt und dann 85 g H_2SO_4 (gelöst in 1 l Wasser) hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird der abgeschiedene Niederschlag gesammelt und erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das in Benzol schwerer lösliche α-Nitrosonaphtol ab. — Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei 175—185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und CS_2; wenig löslich in heißem Benzol. Wird von conc. Salpetersäure in Dinitronaphtol übergeführt. Eine alkoholische Lösung von rothem Blutlaugensalz wirkt nur sehr langsam ein und erzeugt α-Nitro-α-Naphtol. Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin.

2. β-Nitroso-α-Naphtol. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-Nitrosonaphtol. — Gelbe oder gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt und zersetzt sich zwischen 145—160°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether und Ligroïn. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich beständig: löst sich unzersetzt in Vitriolöl; bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz leicht zu β-Nitronaphtol und von Salpetersäure erst zu Dinitronaphtol und dann zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin oder Toluidin entstehen Diphenyl- oder Ditolyldiimidonaphtol.

$NH_4.C_{10}H_6NO_2$. Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — $Na.\bar{A}$ (bei 110°). Rothbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in conc. Natronlauge. — $K.\bar{A}$. Grüne, metallglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelbraune Schuppen; unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother, pulvriger Niederschlag.

Methyläther $C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (FUCHS, *B.* 8, 630). — Gelbgrüne Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethyläther $C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Sehr dünne, grüngelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol (FUCHS).

Bromid $C_{10}H_6(NO)(OH).Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Nitrosonaphtol in $CHCl_3$ mit Brom (FUCHS, *B.* 8, 1022). — Silberweiße Blättchen. Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Aether, schwerer in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verliert, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, Brom.

Nitrosonaphtolbenzoat $C_{17}H_{11}NO_3 = C_7H_5O.C_{10}H_6NO_2$. Gelbe, kurze Nadeln (aus Aceton-Chloroform). Zersetzt sich bei 140—150° unter Abscheidung von Benzoësäure.

Nitronaphtol $C_{10}H_6(NO_2).OH$. 1. *α*-Nitronaphtol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 1 Thl. Nitronaphtalin mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. $Ca(OH)_2$ (DUSART, *J.* 1861, 644; DARMSTÄDTER, NATHAN, *B.* 3, 943). Durch Kochen von Acetnitronaphtalid $NH(C_2H_3O).C_{10}H_6(NO_2)$ (Schmelzp.: 171°) oder Benznitronaphtalid (Schmelzp.: 224°) (HÜBNER, *A.* 208, 325) mit concentrirter Natronlauge (ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* 6, 342). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 164°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Salze: BIEDERMANN, *B.* 6, 1118. — $Na.C_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Carmoisinrothe, feine Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā. Tief orangerothe Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, mit blauem Dichroismus. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $3H_2O$ (HÜBNER). — $Pb.\bar{A}_2$. Scharlachrothes Pulver, wenig löslich in Wasser. — Ag.Ā. Carmoisinrothes Pulver.

2. *β*-Nitro-*α*-Naphtol. *Bildung.* Beim Kochen von *β*-Acetnitronaphtalid mit conc. Natronlauge (LIEBERMANN, *A.* 183, 246). Bei der Oxydation von *β*-Nitroso-*α*-Naphtol durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz (FUCHS, *B.* 8, 629). — Schmale, grüngelbe Blätter. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol und noch schwerer in Wasser (Trennung von *α*-Nitro-*α*-Naphtol.) — Die Salze sind roth. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende rothe Nadeln.

Dinitronaphtol (C. MARTIUS' Gelb) $C_{10}H_5(NO_2)_2.HO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *α*-Naphtol (MARTIUS, *Z.* 1868, 80), auf *α*-Naphtolsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 299), *α*- und *β*-Nitroso-*α*-Naphtol (FUCHS, *B.* 8, 629) oder auf *α*- und *β*-Nitro-*α*-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 249). Entsteht auch beim Behandeln von Naphtylamin mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (BALLO, *Z.* 1870, 51). Beim Kochen von Benzoyldinitronaphtalid mit Kali (HÜBNER, *A.* 208, 564). — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von *α*-Naphtolsulfonsäure mit Salpetersäure. — Feine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure erst in Trinitronaphtol übergeführt; bei weiterer Einwirkung entstehen Oxalsäure und Phtalsäure. Wird von Zinn und Salzsäure in Diamidonaphtol übergeführt. Mit wässrigem Cyankalium entstehen Naphtylpurpursäure und Indophan, mit alkoholischem Cyankalium nur Naphtylpurpursäure. — Starke Säure von bedeutendem Färbevermögen. 1 Thl. des Natrium- oder Calciumsalzes genügt zum Gelbfärben von 200 Thln. Wolle.

Salze: MARTIUS. — Das Ammoniaksalz wird aus der wässrigen Lösung durch NH_4Cl als orangefarbener Niederschlag gefällt. — $Na.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln, leicht löslich in Wasser (HÜBNER). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln, ziemlich löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_2H_5.C_{10}H_5N_2O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze und $C_2H_5.J$ (MARTIUS). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Naphtylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Indophan, beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Cyankalium (SOMMARUGA, *A.* 157, 328). $C_{10}H_6(NO_2)_2O + 2KCN + 2H_2O = K.C_{11}H_6N_3O_4 + CO_2 + NH_3 + KOH$. — *Darstellung.* Man löst 30 g Dinitronaphtol in 2 l kochendem Wasser, unter Zusatz von so wenig als möglich NH_3, und tröpfelt dazu die heiße, conc. Lösung von 45 g KCN. Der gebildete Niederschlag von Indophan wird abfiltrirt und so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat liefert beim Eindampfen naphtylpurpursaures Kalium. — Man lässt allmählich die conc. wässrige, mit Alkohol versetzte Lösung von 45 g KCN in die kochende Lösung von 30 Thln. Dinitronaphtol in 1200 g Weingeist einfließen und kocht, bis alles Dinitronaphtolkalium verschwunden ist. Es scheidet sich dann naphtylpurpursaures Kalium ab.

Die freie Naphtylpurpursäure existirt nicht. — Das Kalisalz liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure Mono- und Dinitronaphtol, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Aetzkali werden Phtalsäure, Benzoësäure und Hemimellithsäure gebildet. — $NH_4.C_{11}H_6N_3O_4$ (bei 100°). Wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl als dunkelbraune, undeutlich krystallinische, metallglänzende Masse erhalten. — K.Ā (bei 100°). Dunkelbraun, krümelig, metallglänzend. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dunkelbrauner, amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gleicht dem Calciumsalz.

Indophan $C_{22}H_{10}N_4O_4$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Naphtylpurpursäure. Das ausgeschiedene rohe, kaliumhaltige Indophan wird mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt und dann mit Wasser gewaschen (SOMMARUGA). — Violette Masse mit grünem Metallglanze. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich nur in Vitriolöl und warmem Eisessig ziemlich leicht auf. Diese Lösungen sind purpurroth. Liefert beim Schmelzen mit Kali dieselben Produkte wie Naphtylpurpursäure. Beim Erwärmen mit Alkalien entstehen die unlöslichen Alkalisalze $Na.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$ (bei 115°) und $K.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$, welche dem Indigo gleichen und nach dem Trocknen einen Kupferglanz annehmen.

Trinitronaphtol $C_{10}H_5N_3O_7 = C_4H_3(NO_2).C_2.C_4H(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 162). Beim Behandeln von Bromtrinitronaphtalin mit Kalilauge (LABHARDT, *B.* 12, 680). — *Darstellung.* Man vertheilt 1 Thl. Dinitronaphtol in 10—15 Thln. Vitriolöl und fügt, unter guter Kühlung, allmählich $1^1/_3$—$1^1/_2$ mal so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als die Theorie verlangt. Nach 10tägigem Stehen in der Kälte fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage das unveränderte Dinitronaphtol durch Auskochen mit Weingeist und Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1662). — Kleine, hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 177°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Wasser; löslich in 364 Thln. kaltem, viel leichter in heifsem Eisessig. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triamidonaphtol reducirt. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Nitrophtalsäure (Schmelzp.: 213°) (MERZ, DIEHL).

Salze: EKSTRAND. — Das Ammoniaksalz bildet lange, orangefarbene Nadeln, die sich in 633 Thln. kalten Wassers lösen. — $Na.C_{10}H_4N_3O_7 + H_2O$. Rothe Prismen, löslich in 35 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe Blättchen oder Nadeln. Löslich in 397 Thln. kalten Wassers. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Löslich in 265 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln; löslich in 1106 Thln. kalten Wassers.

Methyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Methylnaphtyläther (STÄDEL, *B.* 14, 900). — Schmelzp.: 128°.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (STÄDEL). — Schmelzp.: 148°.

Bromnitronaphtol $C_{10}H_5Br(NO_2).HO$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetbromnitronaphtalid $C_{10}H_5Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 229—232°) mit conc. Natronlauge (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539). — Gleicht ganz dem α-Nitronaphtol. Schmelzp.: 142°.

Dibromnitronaphtol $C_{10}H_4Br_2(NO_2).HO$. *Bildung.* Beim Behandeln von in Essigsäure gelöstem Dibromnaphtol mit Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 6, 1120). — Schmelzp.: 120—125°.

Amidonaphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$. 1. α-Amidonaphtol. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 247). — *Darstellung.* Man behandelt p-Benzolsulfonsäure-Azo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ (S.1304) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). — Das salzsaure Salz geht durch Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Eisenchlorid, quantitativ in Naphtochinon über. — $C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Bildet mit $SnCl_2$ ein gut krystallisirtes Doppelsalz.

2. β-Amidonaphtol. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Nitro-α-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN *A.* 183, 248). — Liefert beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid u. s. w.) kein Naphtochinon. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Luft, so scheiden sich violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaphtalin $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{O}$ aus (LIEBERMANN, *B.* 14, 1312). Dieser Körper löst sich in Alkohol mit violetter Farbe und scheidet sich aus der Lösung als dunkelviolettes, sammetartiges Pulver ab.

$C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Breite Blättchen. — Pikrat $C_{10}H_6(NH_2)OH.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Fällen als gelbes Krystallpulver erhalten.

Amidonitronaphtol $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_5(NH_2)(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Schwefelammonium (EBELL, *B.* 8, 564). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_5(NH.C_7H_5O)(NO_2).OH$. Kleine rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (HÜBNER, *A.* 208, 332).

Diamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_5(NH_2)_2.HO$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, MARTIUS, *A.* 134, 376). — *Darstellung.* Man erwärmt in einer geräumigen Schale 1 Thl. Dinitronaphtol mit 2 Thln. granulirtem Zinn und 7,5 Thln. conc. Salzsäure. Die heifse Lösung wird filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz des Diamidonaphtols (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 307). — Das freie

Diamidonaphtol ist unbekannt; seine Salze — namentlich das salzsaure — sind höchst unbeständig und oxydiren sich schon an der Luft zu Diimidonaphtol.

$C_{10}H_5(NH_2)_2(OH).2HCl.SnCl_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem; unlöslich in conc. Salzsäure. — $2[C_{10}H_5(NH_2.HCl)_2.OH].SnCl_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von salzsaurem Diimidonaphtol mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG). — $C_{10}H_{10}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem. Oxydirt sich im feuchten Zustande sehr rasch an der Luft (GR., L.).

Diimidonaphtol $C_{10}H_8N_2O = OH.C_{10}H_5\langle{NH \atop NH}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamidonaphtol (MARTIUS, GRIESS). $C_{10}H_{10}N_2O + O = C_{10}H_8N_2O + H_2O$. — *Darstellung.* Man reducirt Dinitronaphtol mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die vom Zink abgegossene Lösung mit Eisenchlorid. Das gefällte salzsaure Diimidonaphtol wird mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, LUDWIG). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ und mit Alkalien in Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3$ über. Wie die Alkalien, so wirkt auch verd. Salzsäure bei 120°. Reduktionsmittel (H_2S, Natriumamalgam, Sn und HCl, Zn und H_2SO_4..) bewirken Reduktion zu Diamidonaphtol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenyldiimidonaphtol.

Salze: GRÄBE, LUDWIG. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Dunkelrothe, metallgrünglänzende, monokline Säulen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in starker Salzsäure. — $2(C_{10}H_8N_2O.HCl).PtCl_4$. Lange, rothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_8N_2O).H_2SO_4$. Rothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°, viel leichter in heißem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1316).

Diphenyldiimidonaphtol $C_{22}H_{16}N_2O = OH.C_{10}H_5(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und salzsauren Diimidonaphtols auf 100—130°. $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8N_2O = 2NH_3 + C_{22}H_{16}N_2O$ (GOËS, *B.* 13, 124). Das Produkt wird mit Wasserdampf behandelt, mit Wasser ausgekocht und endlich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 182°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Sehr beständig. Wird von NHO_3 nicht angegriffen. Mit Sn und HCl entsteht leicht ein farbloses Reduktionsprodukt. Die Salze krystallisiren in metallglänzenden Nadeln und lösen sich in Wasser mit rother Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braune Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Diphenyldiimidonaphtol $C_{22}H_{16}N_2O$ (identisch mit dem vorhergehenden?). *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Anilin und Essigsäure auf 100°. $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_6(NO)(OH) = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O$ (FUCHS, *B.* 8, 1023). Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, hierauf mit verd. Ammoniak ausgekocht und dann mit heißem Alkohol behandelt. Den in NH_3 und Alkohol unlöslichen Rückstand löst man in einem Gemenge von Alkohol und Benzol. — Gelbrothe, metallglänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 180—181°; zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich mit rother Farbe in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und mit violetter Farbe in conc. Säuren. Die Lösung in HCl wird durch Sn entfärbt.

Ditolyldiimidonaphtol $C_{24}H_{20}N_2O = OH.C_{10}H_5(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Diimidonaphtol mit (2 Mol.) p-Toluidin auf 100—130° (GOËS). — Rothe Nadeln, die allmählich in ein feines Krystallmehl zerfallen. Sehr beständig.

Ditolyldiimidonaphtol $C_{24}H_{20}N_2O$ (identisch mit der vorhergehenden Verbindung?). *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Essigsäure und p-Toluidin (FUCHS). — Braunrothe, oktaëdrische Krystalle (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 177°. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{NH \atop O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Diimidonaphtol mit Wasser. (Man versetzt salzsaures Diimidonaphtol mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und kocht) (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 318). $C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO_2 + NH_3$. — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Oxynaphtochinon. Durch Reduktionsmittel entsteht Amidooxynaphtol $NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$.

Triamidonaphtol $C_{10}H_{11}N_3O = C_{10}H_4(NH_2)_3.OH$. *Darstellung.* Durch Behandeln von

Trinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 164). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Die Salze oxydiren sich mit gröfster Leichtigkeit zu Amidodiimidonaphtol. — $C_{10}H_{11}N_3O.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. — $C_{10}H_{11}N_3O.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1665).

Amidodiimidonaphtol $C_{10}H_9N_3O = OH.C_{10}H_4(NH_2)\langle{NH \atop NH}$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Triamidonaphtol mit Eisenchloridlösung (DIEHL, MERZ. *B.* 11, 1663). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, Aether und kaltem Benzol; reichlich löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure in Triamidonaphtol übergeführt. — $C_{10}H_9N_3O.HCl$. Metallgrüne, glänzende Schuppen. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser nnd Alkohol. Die Lösungen sind dunkelroth. — $2(C_{10}H_9N_3O.HCl).PtCl_4$. Dunkelbraune Flocken, unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_9N_3O.H_2CrO_4$. Braunrother, pulvriger Niederschlag.

Azoderivate des α-Naphtols. 1. **Verbindung** $C_{20}H_{13}N_5O_4 = NH(N.C_{10}H_6.NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von α-Nitronaphtylamin (LIEBERMANN, *A.* 183, 234). — Kleine rothe Nadeln (aus Phenol). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Xylol, Phenol, Anilin und in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe (charakteristisch).

2. **Naphtolazobenzolazo** $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.N : N.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Entsteht in 2 isomeren Formen (?) beim Eingiefsen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von Naphtol (TYPKE, *B.* 10, 1580). — Braune, mikroskopische Krystalle. Löst sich nur theilweise in kaltem Alkohol. Der lösliche Antheil schmilzt bei 166°, der unlösliche bei 175°. Leicht löslich in Alkalien und anderen Lösungsmitteln mit tief rothbrauner Farbe.

3. **Naphtolazobenzolsulfonsäuren** $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. 1. m-Säure. *Darstellung.* Man versetzt eine alkalische Lösung von α-Naphtol mit m-Diazobenzolsulfonsäure und zerlegt das gebildete Kaliumsalz durch HCl (GRIESS, *B.* 11, :2197). — Sehr kleine, schwarzgrüne Blättchen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in der Wärme.

2. p-Säure (α-Naphtolorange). *Darstellung.* Aus p-Anilinsulfonsäurn und α-Naphtol wie bei β-Naphtolorange (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). — Das Natriumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in scharlachrothen Nadeln.

4. **Naptholazonaphtalin** $C_{20}H_{14}N_2O = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von salzsaurem Diazonaphtalin in eine Lösung von α-Naphtolnatrium (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 752). — Dunkelcarmoisinrothes Pulver.

Thionaphtol $C_{10}H_7.SH$. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zink und verd. Schwefelsäure (SCHERTEL, *A.* 132, 91; MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). — Flüssig. Siedep.: 285°; spec. Gew.: = 1,146 bei 23° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in wässrigen Alkalien. — $Hg(C_{10}H_7S)_2$. Blassgelbes Pulver (S.) — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Gelber Niederschlag.

Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2S$. *Darstellung.* Durch Destillation eines trocknen Gemisches von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium und Rhodankalium (ARMSTRONG, *B.* 7, 407). — Lange Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol). Schmelzp.: 100°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2 und Eisessig.

Naphtyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = (C_{10}H_7)_2S_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer Lösung von α-Thionaphtol in alkoholischem Ammoniak an der Luft (SCHERTEL). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Naphtylsulfon $(C_{10}H_7)_2SO_2$ — s. Naphtalin S. 1226.

Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_6(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (SCHAEFFER, *A.* 152, 293). Aus der rohen Säure stellt man das Bleisalz dar und reinigt dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren. — Lange, sehr zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 101°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eisenchlorid bewirkt eine tiefblaue Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht, beim Erkalten aber wieder blau wird. — $Ca(C_{10}H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine warzenförmige Krystalle; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $Pb.C_{10}H_6SO_4$ (bei 100°). Entsteht, neben dem einbasischen Salze, beim Neutralisiren der freien Säure mit $PbCO_3$. Es ist in Wasser schwerer löslich, fast gar nicht in Alkohol und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

Trisulfonsäure $C_{10}H_8S_3O_{10} = OH.C_{10}H_4(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Aus α-Naphtol und rauchender Schwefelsäure (CARO, *B.* 14, 2028). — Krystallisirt schwer in feinen Nadeln. Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Dinitronaphtolsulfonsäure. Bei

der Oxydation der Trisulfonsäure wird keine Phtalsäure gebildet. — $K_4.C_{10}H_4S_3O_{10}$. Krystalle, leicht löslich in Wasser (LAUTERBACH, *B.* 14, 2028).

Naphtoläthylläthersulfonsäuren $C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. 1. *α*-Säure. *Bildung.* Beim Erwärmen von 14 Thln. Naphtoläthyläther $C_2H_5O.C_{10}H_7$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (MAIKOPAR, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Große Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 55—60°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. *γ*-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Naphtolsulfonsäure mit alkoholischem Kali und Jodäthyl (MAIKOPAR). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

Dinitronaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_6N_2SO_8 = OH.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von *α*-Naphtoltrisulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure auf 50° (CARO, *B.* 14, 2029). Aus Dinitro-*α*-Naphtol und Schwefelsäure lässt sich keine Sulfonsäure darstellen (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031). — Lange, gelbe Nadeln (aus heißer Salzsäure). Besitzt ein außerordentliches Färbevermögen. Sehr starke Säure; aus der Lösung der freien Säure wird durch K_2SO_4 das Salz $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$ gefällt, welches beim Behandeln mit Vitriolöl das saure Salz $K.C_{10}H_5N_2SO_8$ liefert. Giebt bei der Oxydation keine Phtalsäure. Liefert mit Zinnchlorür erst Nitroamidonaphtolsulfonsäure und dann Diamidonaphtolsulfonsäure. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen, in der Kälte, weiße Nadeln $C_{20}H_{18}N_3S_2O_{12}$ (?), die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. Kocht man Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak, so bildet sich ein in Alkalien mit blauer Farbe löslicher Körper (L.). — $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$. Citronengelbe Krystallkrusten. In kaltem Wasser äußerst schwer löslich, leichter in heißem. Wird beim Erhitzen tiefroth und verpufft schwach. Kommt als Naphtolgelb S im Handel vor. — Das Ammoniak- und Natriumsalz sind leicht, das Baryum und Bleisalz sehr schwer löslich (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031).

Diamidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht die in Blättchen krystallisirende Verbindung $[OH.C_{10}H_9(NH_2)_2.SO_3]_2.Sn.2HCl + 4SnCl_2$ (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). Dieselbe oxydirt sich, im feuchten Zustande, leicht an der Luft. Das zinnfreie, salzsaure Salz zersetzt sich beim Eindampfen der Lösungen. Es giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von

Diimidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_6N_2SO_4 = O\langle{}^{NH}_{C_{10}H_4(NH_2).SO_3H}$. Kupferrothe, mikroskopische Nadeln (LAUTERBACH). Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in heißem unter theilweiser Zersetzung. Verbindet sich nicht mit Säuren. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt.

Nitroamidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_6 = OH.C_{10}H_4(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Naphtolgelb (Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfonsäure) in 1 l Wasser wird mit 50 ccm concentrirter Salzsäure zum Kochen erhitzt und dann mit 200 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn im Liter) versetzt (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). — Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, nicht in kaltem. Löslich in Alkalien mit intensiv blutrother Farbe.

Benzolazonaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5.N : N.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung des Natriumsalzes der *α*-Naphtolsulfonsäure mit Anilinnitrat und Kaliumnitritlösung (HOFMANN, *B.* 10, 1380). — Die freie Säure krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in braunrothen, feinen Nadeln. — $Ag.C_{16}H_{11}N_2SO_4$. Rothe Nadeln.

Einen nach der Formel $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_4$ zusammengesetzten käuflichen Farbstoff hält HOFMANN für das Natriumsalz der obigen Benzolazonaphtolsulfonsäure. Die freie Säure bildete braunrothe Nadeln, die sich nicht in Aether lösten, aber ziemlich leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol. — Das in ziegelrothen Nadeln krystallisirende Silbersalz war $Ag.C_{16}H_{11}N_2SO_4$; das schwerlösliche, krystallinische Baryumsalz $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2$ zusammengesetzt.

GRIESS (*B.* 11, 2198) glaubt, dass die von HOFMANN analysirte Handelswaare POIRRIER's „Orange II" $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ war, gebildet durch Zusammenbringen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit *β*-Naphtol (S. 1308).

2. ***β*-Naphtol** $C_{10}H_7.OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von *β*-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (SCHÄFFER, *A.* 152, 282). Aus *β*-Naphtalidin und salpetriger Säure (LIEBERMANN, *A.* 183, 268). — Blättchen. Schmelzp.: 122° (L.). Siedep.: 285—286° (EBERT, MERZ, *B.* 8, 611). Spec. Gew. = 1,217 bei 4° (SCHROEDER, *B.* 12, 1613). Liefert bei längerem Kochen an der Luft *β*-Dinaphtylenoxyd. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Chlorkalk schwach

gelb gefärbt; mit Eisenchlorid tritt eine schwache grüne Färbung ein und nach einiger Zeit werden weiße Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ gefällt. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von β-Naphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin scheiden sich bronzefarbene Nadeln eines blauvioletten Farbstoffes ab (Meldola, *B.* 12, 2066).

β-Naphtol unterscheidet sich von Phenol durch die Leichtigkeit, mit der es bei direkten Verbindungen Wasser abgiebt. Es verbindet sich mit trocknem Ammoniak zu β-Naphtylamin und mit salzsaurem Anilin zu Phenylnaphtylamin. $C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O$. Beim Erwärmen mit mäßig starker Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas geht es in β-Naphtyläther über (Graebe, *B.* 13, 1850).

Methyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 274° (Marchetti, *J.* 1879, 543); Schmelzp.: 72° (Städel, *B.* 14, 899). Riecht nach Ananas. Wenig löslich in Alkohol und Holzgeist, sehr leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. Krystallinische, ananasartig riechende Masse. Schmelzp.: 33° (Schaeffer).

Bromäthyläther $C_{12}H_{11}BrO = C_2H_4Br.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylennaphtyläther $C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$, beim Erhitzen von β-Naphtol mit NaOH, Aethylenbromid und Alkohol auf 100° (Koelle, *B.* 13, 1954). — Blättchen. Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol.

Amidoäthylnaphtyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromäthylnaphtyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Koelle). — Amorph; löslich in Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Anilidoäthylnaphtyläther $C_{18}H_{17}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus Bromäthylnaphtyläther und Anilin (Koelle). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verbindet sich mit Säuren.

Methylennaphtyläther $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(OC_{10}H_7)_2$. Feine lange Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (Koelle).

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(C_{10}H_7)_2O$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol (Trennung von gleichzeitig gebildetem Bromäthylnaphtyläther); löslich in Eisessig und in 200 Thln. Benzol.

Benzylnaphtyläther $C_{17}H_{14}O = C_6H_5.CH_2.O.C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (Städel, *B.* 14, 899).

β-Naphtyläther $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Naphtol mit Schwefelsäure (von 50%); beim Einleiten von Salzsäuregas in auf 200—240° erhitztes β-Naphtol (Graebe, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (Merz, Weith, *B.* 14, 199). Wird leichter erhalten durch längeres Kochen von 1 Thl. Naphtol mit 15—20 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,40) (Graebe, *A.* 209, 148). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°; sublimirt schwer. Wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heißem Weingeist, sehr leicht in Aether und Benzol. — Giebt mit Pikrinsäure eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$, die bei 122—122,5° schmilzt (M., W.).

Phosphat $(C_{10}H_7)_3PO_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, sowie in Aether und $CHCl_3$ (Schäffer).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Naphtol und Acetylchlorid. Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 240° (Graebe, *A.* 209, 150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 70° (O. Miller, *B.* 14, 1602). Riecht schwach anisartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Aethylnaphtylcarbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Naphtol, Kali undChlorameisensäureester (Bender, *B.* 13, 701). — Talgartige Masse; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und

Diäthyldinaphtyl-o-Kohlensäureäther $C_{25}H_{24}O_4 = (C_2H_5O)_2.C(OC_{10}H_7)_2$. Flüssig. Siedep.: 298—301°. Erstarrt bald zu einer amorphen, leicht schmelzbaren Masse. Wird von HCl bei 250° gespalten in Naphtol, CO_2 und C_2H_5Cl. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Anilin wirkt bei 300° sehr langsam ein unter Bildung von Carbanilid.

Naphtylbenzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7.C_7H_5O_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol.

Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben ε-Dichlornaphtalin, beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit 3 Mol. PCl_5 auf 165° und Destilliren des Produktes mit Wasser, wobei $C_{10}H_6Cl_2$ übergeht und Chlornaphtol zurückbleibt (Claus, Zimmermann, *B.* 14, 1484). Das Chlornaphtol entsteht hierbei durch

Zerlegung von zunächst gebildeter Chlornaphtolphosphorsäure. Ferner enthält das Einwirkungsprodukt eine ölige, in Wasser unlösliche Chlornaphtolsulfonphosphorsäure, welche beim Kochen mit Natron ebenfalls β-Chlornaphtol liefert. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Sublimirt in stark glänzenden, feinen Prismen, die bei 115° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Chlornaphtolphosphorsäure $C_{10}H_8ClPO_4 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 auf 150° und Behandeln des Produktes mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und durch Eindampfen zunächst naphtolsulfonsaure Salze entfernt. Dann fällt man die Chlornaphtolphosphorsäure durch HCl. — Blättchen. Schmelzp.: 205°. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Alkali in H_3PO_4 und Chlornaphtol.

Bromnaphtol $C_{10}H_6Br.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen von β-Naphtol mit (1 Mol.) Brom, in eisessigsaurer Lösung (SMITH, *Soc.* 35, 789). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Zersetzt sich bei etwa 130°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol. Giebt bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure.

Tetrabromnaphtol $C_{10}H_3Br_4.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Naphtollösung mit überschüssigem Brom (SMITH). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Löslich in Benzol und CS_2; löst sich in Eisessig weniger als Monobromnaphtol. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Bromphtalsäure.

Nitrosonaphtol $C_{10}H_6(NO).OH$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. β-Naphtol in 10 Thln. kochendem Wasser und 1 Thl. Natronlauge (spec. Gew. = 1,323) und giebt, nach dem Erkalten, 100 Thle. Wasser hinzu. Andrerseits löst man 2 Thle. einer Lösung von salpetriger Säure in Vitriolöl (15% N_2O_3 enthaltend — siehe Nitrosoorcin) in 200 Thln. Wasser und gießt die Lösung des Naphtols hinzu. Nach 12—20stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit Wasser (bis zu 35 Thln.) versetzt und dazu 1 Thl. Natronlauge (spec. Gew. = 1,323) und 35 Thle. Wasser gegeben. Die filtrirte Lösung fällt man mit verdünnter Chlorbaryumlösung und zerlegt den Niederschlag durch Anrühren mit 35 Thln. Wasser und Zusetzen von HCl. Das freie Nitrosonaphtol wird mit 15 Thln. H_2O und $^1/_2$ Thl. Natronlauge (1,323) erwärmt und die filtrirte Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Natronlauge versetzt. Das gefällte Natronsalz wird durch HCl zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 146; vgl. FUCHS, *B.* 8, 1026). — Krystallisirt aus Alkohol, Aether, CS_2, Benzol oder Ligroïn in wasserfreien, dünnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen. Schmelzp.: 109,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig; löslich in 42 Thln. Alkohol bei 13°, sehr leicht in heißem. Wird von verd. Salpetersäure in Nitronaphtol übergeführt; geht bei der Einwirkung von Schwefelammonium in Amidonaphtol über. — Die Alkalisalze sind grün; das Natronsalz ist unlöslich in verdünnter Natronlauge. — Das Baryumsalz ist ein grüner Niederschlag.

Nitronaphtole $C_{10}H_6(NO_2).OH$. 1. α-Nitronaphtol. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Nitrosonaphtol mit 10 Thln. H_2O und giebt das gleiche Volumen HNO_3 (spec. Gew. = 1,25) hinzu. Der gebildete Niederschlag wird in 30 Thln. Natronlauge (1 Thl. Natronlauge vom spec. Gew. = 1,323 und 50 Thln. H_2O) gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt (STENHOUSE, GROVES). — Orangebraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103° (JACOBSON, *B.* 14, 1792). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — Die Alkalisalze sind orangefarben.

2. β-Nitronaphtol. *Bildung.* Beim Kochen von β-Acetnitronaphtalid mit Natronlauge (JACOBSON, *B.* 14, 806). — Derbe gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

Dinitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von β-Naphtol in ziemlich viel Alkohol mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure auf 100°. Der Alkohol wird abdestillirt, das rohe Dinitronaphtol in Soda aufgenommen und daraus mit HCl gefällt. Dann löst man es in Alkohol, fällt es daraus mit H_2O und krystallisirt es endlich aus $CHCl_3$, unter Zusatz von Thierkohle, um (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* 3, 846). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter plötzlicher Bräunung, bei 195°. Aeußerst schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich schwerer mit Basen als Dinitro-α-Naphtol; die Salze sind meist sehr schwer löslich in Wasser.

Trinitronaphtolmethyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Methylnaphtyläther (STAEDEL, *B.* 14, 900). — Schmelzp.: 213°.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (STAEDEL). — Schmelzp.: 186°

Amidonaphtole $C_{10}H_6(NH_2).OH$. 1. α-Amidonaphtol. *Bildung.* Aus Nitroso-

naphtol und $(NH_4)_2S$ (STENHOUSE, GROVES). — *Darstellung.* Durch Behandeln von Naphtolorange $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 14, 1310). — Schuppen. Liefert bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch β-Naphtochinon. Löst sich in Ammoniak mit gelber, beim Schütteln mit Luft braunwerdender Farbe (Unterschied von β-Amido-α-Naphtol) (LIEBERMANN).

2. β-Amidonaphtol. *Darstellung.* Aus β-Nitronaphtol mit Sn und HCl (JACOBSON, *B.* 14, 806). — Das salzsaure Salz giebt mit Chlorkalk und Eisenchlorid bräunliche Niederschläge. Mit Chromsäure erhält man bräunlichgelbe Nadeln (eines Chinons?), die bei 140° noch nicht schmelzen. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Nadeln.

β-Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N:C_{10}H_5(OH)$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in eine auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. β-Naphtol in Essigsäure (MELDOLA, *B.* 12, 2066). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es dann in heiſsem Alkohol und fällt mit HCl das salzsaure Salz. — Das salzsaure Salz $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in grossen, bronzefarbenen Nadeln. Leicht löslich in heiſsem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind intensiv violett und färben sich mit überschüssigem Vitriolöl tief blau. Zinnchlorür erzeugt eine Leukobase $C_{18}H_{18}N_2O$, die aber an der Luft äuſserst leicht wieder in Naphtolviolett übergeht. Absorptionsspektrum: MELDOLA, *Soc.* 39, 39. Die freie Base ist ein dunkles, amorphes Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. — Das Platindoppelsalz bildet miskroskopische, bronzefarbene Nadeln und ist unlöslich in Alkohol.

Naphtolazobenzolsulfonsäuren $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6(OH)$. 1. m-Derivat. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Naphtol mit m-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2 + 5H_2O$. Gelbrothe, goldglänzende Schuppen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus β-Naphtol und p-Diazobenzolsulfonsäure. Ist POIRRIER's Orange Nr. II. (*B.* 11, 2198; s. S. 1305).

Naphtoldibromazobenzolsulfonsäure $C_{16}H_{10}Br_2N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_2Br_2.N_2.C_{10}H_6(,OH)$. *Bildung.* Aus Dibrom-p-Diazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (STEBBINS, *Am. Soc.* 2 246). — Die freie Säure ist ziemlich löslich in heiſsem Wasser.

Naphtolazo-p-Xylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H)N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Vermischen der Lösungen von Diazo-p-Xylolsulfonsäure und β-Naphtol in Natronlauge (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 447). Durch Zerlegen des Natriumsalzes mit HCl erhält man die freie Säure. Sie bildet bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln. — Das Natriumsalz krystallisiot in kleinen röthlichen Blättchen und löst sich leicht in Wasser. — $Ag.C_{18}H_{15}N_2SO_4$. Feine, rothe Nadeln.

β-Naphtoltetrazobenzol $C_{22}H_{16}N_4O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Darstellung.* Durch Zuzammenbringen einer aus Amidoazobenzol, $NaNO_2$ und HCl bereiteten Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen β-Naphtollösung (NIETZKI, *B.* 13, 1838). — Ziegelrothes Pulver. Krystallisirt aus heiſsem Eisessig in metallgrün glänzenden, braunen Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heiſsem Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt beim Behandeln mit Sn und HCl in Amidonaphtol, Anilin und p-Phenylendiamin.

Sulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4SO_4 = HSO_3.C_{12}H_8.N_4.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Aus dem Diazoderivat der Amidoazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (NIEZKI). — Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in Amidonaphtol und Amidoazobenzolsulfonsäure. — $Na.C_{22}H_{15}N_4SO_4$ (bei 130°). Rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. Wird nur von conc. Salzsäure zerlegt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich.

Disulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4S_2O_7 = (HSO_3)_2.C_{12}H_7.N_4.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Aus dem Diazoderivat der Amidoazobenzoldisulfonsäure und β-Naphtol (NIETZKI). — Verhält sich ganz wie die Monosulfonsäure. — $Na_2.C_{22}H_{14}N_4S_2O_7$ (bei 130°). Haarfeine, hochrothe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich und daraus durch NaCl fällbar. Wird beim Trocknen unter Wasserverlust braun.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfonsäure werden als rother Farbstoff (Biebricher Scharlach) verwendet.

Naphtol-m-Azobenzoësäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von (1 Mol.) β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2035). Die Lösung wird nach einiger Zeit mit sehr viel Wasser verdünnt und durch HCl gefällt. — Rothgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Unlöslich selbst in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettrothen Flüssigkeit.

Wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtol zerlegt. — $K.C_{17}H_{11}N_2O_3 + 2H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen, Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Scharlachrother Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Aethylester $C_{19}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5.CO_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäureesternitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (Griess). — Gelbrothe Nadeln oder lange, schmale Blättchen mit goldgrünem Schimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Lässt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Aether und heißem Alkohol.

Amid $C_{17}H_{13}N_3O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzamidnitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (Griess). — Tieforangefarbene, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Löst sich allmählich in kochender, wässriger Kalilauge unter Bildung von Naphtolazobenzoësäure.

β-Naphtolazohippursäuure $C_{19}H_{15}N_3O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Aus Diazohippursäurenitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (Griess, *B.* 14, 2040). — Rothgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. In Wasser und Aether fast unlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol.

Thionaphtol $C_{10}H_7.SH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zn und H_2SO_4 (Maikopar, *Z.* 1869, 711). — Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (Billeter, *B.* 8, 463). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Orangegelbes Krystallpulver.

Naphtyldisulfid $(C_{10}H_7)_2S_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 132° (Billeter, vrgl. Maikopar).

Naphtylrhodanid $C_{10}H_7.SCN$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Thionaphtolblei mit Chlorcyan (Billeter). — Fest. Schmelzp.: 35°. Zerfällt vollständig bei der Destillation. Zerlegt sich mit KHS in Thionaphtol und KSCN. Conc. Salzsäure bewirkt Spaltung in CO_2, NH_3 und Thionaphtol. Mit Natriumamalgam tritt bei 150—160° eine glatte Zerlegung in Naphtyldisulfid und NaCN ein.

β-Naphtolsulfonsäure $OH.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Naphtol mit Vitriolöl (Schaeffer, *A.* 152, 298). Beim Schmelzen von Naphtalindisulfonsäure mit Kali (Ebert, Merz, *B.* 9, 610; Armstrong, Graham, *Soc.* 39, 135). — Kleine, blättrige Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Rothfärbung (E., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwachgrüne Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° glatt in β-Naphtol und H_2SO_4. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit 1 Mol. PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst das Chlorid $OH.C_{10}H_6.SO_2Cl$, das aber mit Wasser nur zum Theil β-Naphtolsulfonsäure regenerirt, indem daneben die Säuren $C_{20}H_{14}S_2O_7$ und $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ gebildet werden. Wendet man 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. des Kaliumsalzes an, so entstehen gleichfalls letztere Säuren und daneben noch die Säuren $C_{10}H_9PSO_7$, $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ und $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$, sowie etwas ε-Dichlornaphtalin und eine Chlornaphtolsulfonphosphorsäure. Mit 3 Mol. PCl_5 endlich erhält man wesentlich ε-Dichlornaphtalin und Chlornaphtolphosphorsäure (Claus, Zimmermann, *B.* 14, 1478). — Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt schwach blau. Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes entsteht zunächst ein Monobromderivat und dann ein Salz $C_{10}H_4BrSO_6.K$ [$= C_{10}H_4(O_2)(OBr)SO_3K$?], das sich leicht in kochendem Wasser, aber nur mäßig in kaltem löst und in dunkelgelben Tafeln krystallisirt (Armstrong, Graham). — $NH_4.C_{10}H_7SO_4$. Lange, flache Prismen; 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 3 Thle. Salz (Meldola, *Soc.* 39, 41). — $K.C_{10}H_7SO_4 + xH_2O$. Nadeln oder Blätter. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser (E., M.). Wasserfrei; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2 Thle. (A., G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (S.).

Aethylräthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. 1. β-Aethyläthersulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Theile Aethylnaphtyläther und Vitriolöl (Maikopar, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln; in Wasser noch schwerer löslich als das Kaliumsalz.

2. Aethyläthersulfonsäure. *Darstellung.* Durch Behandeln von β-Naphtolsulfonsäure mit KOH und C_2H_5J (Maikopar). — $KC_{12}H_{11}SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Sulfonaphtolätherphosphorsäure $C_{10}H_9PSO_7 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser

(CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1482). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und zunächst die Salze der naphtolsulfonsauren Naphtolsulfonsäure und der β-Naphtolsulfonsäure entfernt. Die Mutterlauge zersetzt man mit H_2SO_4, filtrirt vom Kaliumsulfat ab, neutralisirt das Filtrat mit Baryt und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Die Säure wird durch Kochen mit Alkali leicht in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfonsäure zerlegt. — $Ba_3(C_{10}H_6PSO_7)_2$. Pulver, in Wasser sehr schwer löslich.

Aetherpyrophosphorsäuredinaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ = $O[PO(OH).OC_{10}H_6.SO_3H]_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Wie bei Sulfonaphtolätherphosphorsäure, nur wendet man gleiche Moleküle β-Naphtolsulfonsäuresalz und PCl_5 an und fällt schliefslich das erhaltene Baryumsalz mit Alkohol (CLAUS, ZIMMERMANN). — $Ba_2.C_{20}H_{12}P_2S_2O_{13}$. Kleine Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfonsäure.

Naphtolsulfonsaure Naphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7$ = $OH.C_{10}H_6.SO_2.OC_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes mit Aether und Waschen und Kochen der ätherischen Lösung mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1481). — Gelatinöse Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $OH.C_{10}H_6.SO_3.C_{10}H_6.SO_3K$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit K_2CO_3 erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Hitze ziemlich löslich ist, in Blättchen; schwer löslich in Wasser. Wird von heifser Salzsäure nicht verändert, geht aber beim Kochen mit Kali in β-Nnaphtolsulfonsäure über.

Naphtolätherdisulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7$ = $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Wird die wässrige Lösung mit K_2CO_3 neutralisirt, so krystallisirt zuerst naphtolsulfonsaures Naphtolsulfonsäuresalz aus. Die späteren Krystallisationen behandelt man mit Alkohol, wodurch nur das naphtolätherdisulfonsaure Salz gelöst wird (CLAUS, ZIMMERMANN). — $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Undeutliche, zweigartige Gebilde (aus Wasser). In Alkohol leicht löslich.

Tetraanhydronaphtolsulfonsäure $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ = $O(C_{10}H_6.SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 150° und Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Die freie Säure neutralisirt man mit K_2CO_3 (CLAUS, ZIMMERMANN). — Die freie Säure bildet Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen. — $O(C_{10}H_6SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Gelatinöse Masse; scheidet sich aus Alkohol in kleinen, kugeligen Massen aus.

Blauer Farbstoff aus Naphtolsulfonsäure und Nitrosodimethylanilin: STEBBINS, *B.* 13, 2179.

Brom-β-Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_7BrSO_4$ = $OH.C_{10}H_5Br.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Eintragen der theoretischen Menge Brom in eine kaltgesättigte wässrige Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 137). — Liefert bei der Oxydation Phtalsäure. — $K.C_{10}H_6BrSO_4 + 2H_2O$. Breite, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_4)_2 + xH_2O$. Sehr dünne Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in kochendem.

Nitrosonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_7NSO_5$ = $OH.C_{10}H_5(NO).SO_3H$ = $C_6H_4.C_4H(NO_2).(OH)(SO_3H)$?. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. nitrosonaphtolsulfonsaurem Ammoniak in 16—18 Thln. Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit und fügt, unter Kühlung, conc. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die Lösung wird dann mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ gefällt und der grüne Niederschlag mit kaltem und dann mit heifsem Wasser gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — Orangefarbene, mikroskopische Krystallkörner, äufserst löslich in Wasser. Liefert beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder $KMnO_4$ keine Phtalsäure. Versetzt man das Baryumsalz mit einer eisessigsauren Lösung von Phenolen (oder Basen), giebt etwas H_2SO_4 hinzu und erwärmt, so entstehen charakteristische (meist dunkelblaue) Färbungen. — $Mg.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dunkelorangefarbene Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6NSO_5)_2 + H_2O$. Wird durch Uebergiefsen des zweibasischen Salzes mit verd. Salzsäure erhalten. — Lange, orangefarbene, goldglänzende Büschel flacher Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2 Thle. Salz. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ erhalten. — Grüne, mikroskopische Nadeln. Verliert erst bei 240—250° alles Krystallwasser. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Grofse orangefarbene Schuppen, mit dunkelgrünem Reflex; mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Ocherfarbene Nädelchen, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag.NH_4.C_{10}H_5NSO_5 + (NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Niederschlag, aus dunkelgrünen, mikroskopischen Nadeln bestehend.

Amidonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_4$ = $OH.C_6H_5(NH_2).(SO_3H)$. 1. Säure aus Nitrosonaphtolsulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von Nitrosonaphtolsulfonsäure

mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA). — Lange, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Bräunt sich an der Luft.

2. Säure aus Azobenzoënaphtolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Azobenzoësäure-β-Naphtolsulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). $CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + 2H_2S = CO_2H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + S_2$. — Grauweiſse Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch schwerer in Alkohol. Unlöslich in Aether.

Azobenzolnaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Rothbraune Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer. Mäſsig löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2$. Gelbrothe Warzen; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

p-Azobenzolsulfonsäurenaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5.(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS). — Gelbrothe, krystallinische Masse; in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. Das Natronsalz wird als gelber Farbstoff benutzt. — $Ba.C_{16}H_{10}N_2S_2O_7 + 7^1/_2H_2O$. Tief orangerothe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Azonaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}N_2SO_4 = SO_3H.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Diazonaphthionsäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS). — Kleine, rothbraune Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die Salze werden als rother Farbstoff benutzt. Ein Gemisch von 7 Thln. des Natronsalzes dieser Säure mit 3 Thln. des Natronsalzes der Naphtolazobenzolsulfonsäure bildet das käufliche „rouge français" (MILLER, *B.* 13, 268).

m-Azobenzoësäure-β-Naphtolsulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2SO_6 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2036). — Dunkelrothbraune, schwach grünglänzende Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und leicht in heiſsem, scheidet sich aber nicht aus beim Erkalten der kochend gesättigten wässerigen Lösung. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. Färbt Seide und Wolle orangefarbig. Zerfällt beim Kochen mit Zinn uud Salzsäure in m-Amidobenzoësäureamidonaphtol und H_2SO_4; mit wässerigem Schwefelammonium tritt Spaltung in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtolsulfonsäure ein. — $Ba(C_{17}H_{11}N_2SO_6)_2 + 4H_2O$. Wird durch Vermischen einer mit Essigsäure versetzten, heiſsen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als rothgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

Naphtoldisulfonsäuren $OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (GRIESS, *B.* 13, 1956). *Darstellung.* Man erwärmt β-Naphtol mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100—110° und neutralisirt die Lösung mit $BaCO_3$. Es scheidet sich zunächst das Baryumsalz der Monosulfonsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und stehen gelassen, bis die gallertartige Masse der Disulfonsäuresalze krystallinisch geworden ist. Dann wird dem Gemisch durch kaltes Wasser das Salz der β-Disulfonsäure entzogen, während das α-Salz ungelöst bleibt.

1. α-Disulfonsäure. Zerflieſsliche, seideglänzede Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu rothen Farbstoffen. Die Salze zeigen in wässriger Lösung eine blaugrüne Fluorescenz, namentlich auf Zusatz von NH_3. — Das Natriumsalz krystallisirt in Warzen; es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 6H_2O$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol.

2. β-Disulfonsäure. Gleicht ganz der α-Säure. — Das Natriumsalz krystallisirt in rhombischen Täfelchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in wässrigem Alkohol (das α-Salz ist darin unlöslich). — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 8H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer selbst in stark verdünntem Alkohol.

Amidonaphtol-α-Disulfonsäure $C_{10}H_9NS_2O_7 + 3H_2O = NH_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Azobenzoësäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). — Schmutzigweiſse, kleine, schmale Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und ziemlich leicht in verdünntem Weingeist.

Azobenzol-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfonsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 244). — Metallglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit Sn und HCl in Anilin und Amidonaphtoldisulfonsäure. — $Na_2.C_{16}H_{10}N_2S_2O_7$. Kleine, orangerothe, metallgrün glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā. Orangefarbene Blättchen, wenig löslich in Wasser.

p-Azobenzolsulfo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_3O_{10} = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in alkalische Naphtoldisulfonsäurelösung (STEBBINS). — Orangefarbene Blätter, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in p-Anilinsulfonsäure und Amidonaphtoldisulfonsäure. — $Na_3.C_{16}N_9N_2S_3O_{10}$. Orangefarbenes Pulver, äußerst löslich in Wasser.

p-Azotoluol-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{17}H_{14}N_2S_2O_7 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH).(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und Naphtoldisulfonsäure (STEBBINS). — Rothe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{12}N_2S_2O_7$. Rothbraunes Krystallpulver. — Ba.Ā. Rothes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser.

m-Azobenzoësäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{10}H_{17}N_2S_2O_9 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes der β-Naphtol-α-Disulfonsäure wird mit etwas NH_3 und dann mit (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat versetzt. Nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, säuert mit HCl stark an und fällt kochendheiß mit $BaCl_2$. Der Niederschlag wird, nach dem Waschen, mit der theoretischen Menge H_2SO_4 zerlegt (GRIESS, *B.* 14, 2037). — Scheidet sich aus der heißen, alkoholischen, mit starker Salzsäure versetzten Lösung in gelbrothen, mikroskopischen Nadeln ab. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Färbt Seide und Wolle orangeroth. Wird von wässrigem Schwefelammonium in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtoldisulfonsäure zerlegt. — $Ba.C_{10}H_{15}N_2S_2O_9 + 6H_2O$. Rother, voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen körnig-krystallinisch wird. — $Ba_3(C_{10}H_{14}N_2S_2O_9)_2 + 12H_2O$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, rothen Körnern erhalten, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

Azo-m-Sulfonsäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2S_3O_{12} = CO_2H.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von m-Diazosulfobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol-α-Disulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2038). — Wird aus der heißen, wässrigen Lösung durch HCl in glänzenden, gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen erhalten. Aeußerst leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba_3.(C_{17}H_9N_2S_3O_{12})_2 + 3H_2O$. Wird aus einer mit HCl versetzten, wässrigen Lösung der Säure durch $BaCl_2$ als schleimige Masse erhalten, die sich beim Kochen in gelbe, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln umwandelt. — $Ba_2.C_{17}H_8N_2S_3O_{12} + 5H_2O$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als körnig-krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

2. **Dimethylnaphtol** $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2.C_{10}H_5.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von santoniger oder isosantoniger Säure mit $Ba(OH)_2$ bis über die Schmelztemperatur des Bleies (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1575). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus der Lösung durch CO_2 das freie Phenol gefällt. — Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Beginnt schon bei 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$.

Methyläther $C_{13}H_{14}O = CH_3O.C_{12}H_{11}$. Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

Aethyläther $C_{14}H_{16}O = C_2H_5O.C_{12}H_{11}$. Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

Acetat $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 78°.

3. **Hydrocarpol** $C_{16}H_{20}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

L. Phenole $C_nH_{2n-14}O$.

1. **Phenole** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$.

1. **Oxydiphenyl** (p-Derivat?). *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit 3 Thln. KOH (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 52). — Seideglänzende Nadeln oder schmale Blättchen (aus Alkohol von 40%). Schmelzp.: 164—165°; Siedep.: 305—308°. Verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen. Ist in der Kälte geruchlos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in heißem Ammoniak und Alkalicarbonaten, doch wird diesen Lösungen durch Aether alles Oxydiphenyl entzogen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Giebt mit Bleizucker einen, in Essigsäure unlöslichen, Niederschlag.

Benzoat $C_{19}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_{12}H_9$. Tafeln (aus Toluol-Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Toluol (LATSCHINOW).

Nitrooxydiphenyl $C_{12}H_9(NO_2)O$. *Darstellung.* Man übergießt 3 Thle. Oxydiphenyl mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und destillirt das gebildete Produkt mit Wasser.

Nitrooxydiphenyl verflüchtigt sich, während Dinitrooxydiphenyl zurück bleibt (LATSCHINOW). — Grofse, citronengelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Aether. Sehr schwache Säure; die Alkalisalze sind roth und verlieren beim Erwärmen, auch schon beim Lösen in Wasser, einen Theil ihrer Säure.

Dinitrooxydiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Siehe Nitrooxydiphenyl. — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $K.C_{12}H_7N_2O_5 + 2H_2O$. Ring- oder lockenförmig gewundene Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Diphenylmercaptan $C_{12}H_9(SH)$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Diphenylsulfonsäurechlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Sn und HCl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 386). — Weifse Masse. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 110—111°. Löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol. — $Pb(C_{12}H_9S)_2$. Dunkelrothbrauner, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Diphenylsulfid $C_{24}H_{18}S = (C_{12}H_9)_2S$. *Darstellung.* Durch Destillation von Bleidiphenylmercaptid $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Grofse Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, Benzol.

Diphenyldisulfid $C_{24}H_{18}S_2 = (C_{12}H_9)_2S_2$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenylmercaptan an der Luft, oder rascher durch Erwärmen desselben mit verd. Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148—150°. Ziemlieh leicht löslich in Alkohol und CS_2, schwieriger in Aether und Eisessig. Unlöslich in Alkalien (Unterschied von Diphenylmercaptan).

Diphenylsulfon $(C_{12}H_9)_2SO_2$ — siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$ S. 1239.

Diphenylmonosulfacetsäure $C_{14}H_{12}SO_2 = C_{12}H_9S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in CS_2, Benzol und Aether.

Oxydiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_4 = C_{12}H_8(OH)(SO_3H)$. *Darstellung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Thl. Oxydiphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl entsteht viel Oxydiphenyldisulfonsäure, neben einer kleineren Menge der Monosulfonsäure. Man entfernt den grössten Theil der freien Schwefelsäure durch $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ und neutralisirt dann mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Monosulfonsäure. — Letztere Säure entsteht auch beim Schmelzen von Diphenylsulfonsäure mit Kali (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 54). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, etwas leichter in Alkohol von 40%. Das K-, Ca- und Ba-Salz scheiden sich in Nadeln, Blättchen oder gelatinösen Massen aus. Die Säure bildet sehr leicht basische Salze $C_{12}H_8SO_4.Mé_2$, die in Wasser ganz unlöslich sind. Mit Eisenchlorid geben die Salze keine Färbung. — $K.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. Blättchen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in das disulfonsaure Salz und Oxydiphenyl. $2K.C_{12}H_9SO_4 = K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + C_{12}H_9(OH)$. — $Ca(C_{12}H_9SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba(C_{12}H_9SO_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. — $Cu(C_{12}H_9SO_4)_2.2K.C_{12}H_9SO_4 + 6H_2O$. Hellgrüne, dünne Blättchen. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ dargestellt.

Oxydiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = C_{12}H_7(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung* und *Darstellung* — siehe die Monosulfonsäure. Bildet sich auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Monosulfonsäure (s. d.). — Das Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung (Unterschied von der Monosulfonsäure). Es wird durch Kalk-, Baryt-, Blei- und Kupfersalze nicht gefällt, erst auf Zusatz von NH_3 erhält man Niederschläge von basischen Salzen. — $K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

2. **p-Oxydiphenyl** *Bildung.* Beim Versetzen von p-Amidodiphenylsulfat $(NH_2.C_{12}H_9)_2.H_2SO_4$ mit Kaliumnitrit (HÜBNER, *A.* 209, 348). — Blättchen. Schmelzp.: 151—152°. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe.

o-Nitro-p-Oxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.OH$ ($OH : NO_2 = 4 : 2$[1]). *Bildung.* Aus Isoamidonitrodiphenyl und salpetriger Säure (SCHULTZ, STRASSER, SCHMIDT, *A.* 207, 351). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°.

p-Nitro-p-Oxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3$ ($OH : NO_2 = 4 : 4$[1]). *Bildung.* Durch Austausch von NH_2 gegen OH in Amidonitrodiphenyl (SCHULTZ, SCHMIDT, *A.* 207, 347). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Acetyl-p-Amido-p-Nitrodiphenyl $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_6H_3(NO_2).OH$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 264° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Amidodiphenylmercaptan $C_{12}H_{11}NS = NH_2.C_{12}H_8.SH$. *Bildung.* Durch Kochen von p-Nitrodiphenylsulfonsäurechlorid mit Sn und HCl (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13,

1410). — Scheint sehr unbeständig zu sein. — $C_{12}H_{11}NS.HCl$. Kleine Blättchen. Wird durch Wasser, unter Abscheidung einer amorphen Masse, zersetzt.

Amidodiphenylsulfacetsäure $C_{14}H_{13}NSO_2 = NH_2.C_{12}H_8S.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Amidodiphenylmercaptan mit chloressigsaurem Alkali (GABRIEL, DAMBERGIS). — Körnig-krystallinische Masse. Schmilzt oberhalb 200°. Schwer löslich in heißem Wasser.

2. Benzylphenol $C_{13}H_{12}O = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phenol mit Benzylchlorid und Zink (PATERNÒ, *J.* 1872, 405). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 438). Beim Erwärmen eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit $ZnCl_2$ (LIEBMANN, *B.* 14, 1844). Das Acetat entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Phenylacetat und Benzylchlorid mit Chloraluminium (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 723). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°; Siedep.: 175—180° bei 4—5 mm (P.); Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 320—322° (PERKIN, HODGKINSON); 314—316 (LIEBMANN). Löst sich in festen Alkalien, aber nicht in NH_3. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Benzol, Phenol und Anthracen. $2C_{13}H_{12}O = C_6H_6 + C_6H_6O + C_{14}H_{10} + H_2O$ (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 391).

Methyläther $C_{14}H_{14}O = CH_3O.C_{13}H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Anisol und Benzylchlorid mit Zink (PATERNÒ, *J.* 1871, 468). — Flüssig. Siedep.: 305°; 177° bei 10 mm; 155° bei 4 mm (PATERNÒ, *J.* 1872, 405). Zerfällt beim Erhitzen mit HJ in CH_3J und Benzylphenol.

Phosphat $C_{39}H_{33}PO_4 = (C_{13}H_{11})_3PO_4$. *Bildung.* Aus Benzylphenol und PCl_5 (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 440). — Krystalle. Schmelzp.: 93—94°. Wenig löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 317° (cor.); spec. Gew. = 1,1043 bei 16° (PATERNÒ, FILETI).

Benzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{13}H_{11}$. Dünne, trikline Blättchen. Schmelzp.: 86°.

Dibrombenzylphenol $C_{13}H_9Br_2.OH(?)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylphenol (in CS_2 gelöst) mit überschüssigem Brom (PATERNÒ, FILETI). — Amorph. Schmelzp.: 175°. Löslich in $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Alkohol und Aether.

Benzylphenoldisulfonsäure $C_{13}H_9(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Benzylphenol mit $1^1/_2$ Thln. Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI). — Die Säure und ihre Salze sind amorph.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O$.

1. **Benzylkresol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Kresol mit Zink (PATERNÒ, MAZZARRA, *J.* 1878, 591). — Flüssig. Siedep.: 260—265° bei 40 mm.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 245—246° bei 34 mm.

2. **Tolylphenol** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorxylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkpulver (MAZZARRA, *J.* 1879, 521). — Flüssig. Siedep.: 250—255° bei 8—10 mm. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 250° bei 9 mm.

3. **Oxydibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$.

Oxydibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ entsteht beim Schmelzen von Dibenzyldisulfonsäure mit Kali bei niedriger Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Feine Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem. Liefert beim Schmelzen mit Kali Dioxydibenzyl.

4. Cuminylphenol $C_{16}H_{18}O = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Phenol und Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit Eisessig und Schwefelsäure (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875. 438). — Oel Siedep.: 300° bei 700 mm.

II. Phenol $C_nH_{2n-16}O$.

Oxystilben $C_{14}H_{12}O = OH.C_6H_4.CH : CH.C_6H_5$. Der **Methyläther** $CH_3.OC_{14}H_{11}$ entsteht, neben CO_2, beim Erhitzen von p-Methoxylphenylzimmtsäure $CH_3O.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (OGLIOLARO, *J.* 1879, 732). — Derselbe bildet dünne, glänzende Blättchen, die bei 136° schmelzen und unzersetzt destilliren. Löslich in Aether und Alkohol.

LII. Phenole $C_nH_{2n-18}O$.

1. Phenole $C_{14}H_{10}O$.

1. **Anthrol** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$ (aus Anthrachinonsulfonsäure dargestellt) mit Kali (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* 12, 590). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Löst sich in Kalilauge und Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung blau. Reducirt Silberoxyd. Nimmt beim Schmelzen mit Kali keinen Sauerstoff auf. Das Acetat geht beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure in Oxyanthrachinonacetat über.

Aethyläther $C_{16}H_{14}O = C_2H_5O.C_{14}H_9$. Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Siedet fast unzersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 160° nicht ein.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

Sulfonsäuren $OH.C_{14}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen der beiden isomeren Anthracendisulfonsäuren mit Kali entstehen zunächst Anthrolsulfonsäuren, welche bei weiterem Schmelzen mit Kali in Dioxyanthracene $C_{14}H_8(OH)_2$ übergehen (LIEBERMANN, *B.* 12, 185).

α- und *β*-Anthrol (?). *Bildung.* Aus den beiden isomeren Anthracensulfonsäuren (erhalten durch Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure) sollen nach LINKE (*J. pr.* [2] 11, 227) durch Schmelzen mit Kali zwei isomere Anthrole entstehen.

α-Anthrol krystallisirt (aus wässrigem Alkohol) in hellgelben Nadeln, die sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in alkalischer Lösung, oder mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, zu einem dunkelblauen Körper.

β-Anthrol bildet gelbliche Säulen, die sich etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen wie *α*-Anthrol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

2. **Anthranol** $C_6H_4\langle {C(OH) \atop CH} \rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem Erhitzen von je 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 4 g weißem Phosphor (LIEBERMANN, TOPF, *B.* 9, 1202). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 163—170°. Löst sich kaum in kalten Alkalien, aber leicht beim Kochen mit gelber Farbe. Die Lösung absorbirt Sauerstoff, und bei längerem Kochen wird viel Anthrachinon gebildet. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor Anthracenhydrür.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 126—131°.

3. **Phenanthrol** $C_{14}H_9.OH$. *Bildung.* Durch Schmelzen von *α*(?)-Phenanthrensulfonsäure mit Kali (REHS, *B.* 10, 1253). — Blau fluorescirende Blättchen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Etwas löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°.

2. Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Im Folgenden sind nur diejenigen Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff abgehandelt, welche zwei Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne enthalten. Es sind also zweiwerthige Körper, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure u. s. w. verbinden. Von einigen dieser Phenole sind einstweilen nur die Anhydride bekannt, entstanden durch Verlust von $1H_2O$ aus dem Molekül des Phenols. Die betreffenden Körper sind bei den entsprechenden Phenolen abgehandelt, z. B. das Phenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_{10}O$ bei den Phenolen $C_nH_{2n-20}O_2$; ebenso sind das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ und seine Derivate $C_{12}H_8S$, $C_{12}H_8S_2$ u. s. w. bei den Phenolen $C_nH_{2n-14}O_2$ beschrieben.

LIII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_2 = C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ können durch indirekte Oxydation der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden, z. B. durch Schmelzen der Haloïdsubstitutionsprodukte oder der Sulfonsäuren dieser Phenole mit Kali. $C_6H_4Br(OH) + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KBr$. Auch durch Behandeln der Amidoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit salpetriger Säure erhält man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} gewinnt man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ durch Schmelzen der Disulfonsäure oder der substituirten Monosulfonsäuren jener Kohlenwasserstoffe mit Kali. $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2KHO = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$. — $C_6H_4Cl.SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + K_2SO_3 + KCl$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen ferner bei der trocknen Destillation der einbasisch-dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$. $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$ und bei der Reduktion der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ (mit schwefliger Säure u. s. w.). $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ sind unzersetzt flüchtig und in Wasser meist bedeutend leichter löslich als die einatomigen Phenole. Sie verbinden sich, nach Art der Letzteren, mit Basen und mit Säuren. Auch durch Alkoholradikale können beide Hydroxylwasserstoffatome vertreten werden. Die Darstellung aller dieser Derivate erfolgt ganz wie bei den entsprechenden Derivaten der einatomigen Phenole.

Eigenthümlich ist das Verhalten der o- und m-Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ gegen **Eisenchlorid**. Dieses bewirkt in den Lösungen jener Oxyphenole charakteristische Färbungen (violett, grün...). Das **p-Oxyphenol** $C_6H_6O_2$ wird von Eisenchlorid einfach zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt. Diese Reaktion kommt allen Oxyphenolen zu, welche durch Reduktion aus Chinonen entstehen. Es folgt daraus aber noch nicht, dass alle Oxyphenole, welche durch Eisenchlorid in Chinone übergeführt werden, zur p-Reihe gehören, da es augenscheinlich Chinone giebt, in welchen die Sauerstoffatome nicht die p-Stellung einnehmen. Die Oxyphenole, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch ein (Alkohol-) Radikal vertreten ist, geben die gleiche Färbung wie die Stammsubstanz, sind aber beide Hydroxyle durch Radikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung mehr.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$ entsteht ein complicirtes Azoderivat, gebildet durch Substitution von Wasserstoff, in 3 Molekülen Resorcin, durch Stickstoff. Da auch **Orcin** $C_7H_8O_2$ die gleiche Reaktion zeigt, so scheint dies Verhalten für die **m-Oxyphenole** $C_nH_{2n-6}O_2$ charakteristisch zu sein. Bei der Einwirkung von **wässriger** salpetriger Säure auf Resorcin oder Orcin entstehen Nitrosoderivate.

1. Phenole $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1. **Brenzkatechin** (o-Dioxybenzol). *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn als Brenzkatechinschwefelsäure; auch im Menschenharn (BAUMANN, *H.* 1, 244; *J. Th.* 1875, 134). In den herbstlichen Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea *Mich.*) (GORUP, *B.* 4, 906); in verschiedenen Kinosorten (FLÜCKIGER, *B.* 5, 1). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Jodphenol (aus Salicylsäure gewonnen) (LAUTEMANN, *A.* 120, 315), von o-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), o-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643) mit Kali. Beim Schmelzen von o-Bromphenol mit Kali entstehen Resorcin und wenig Brenzkatechin; ebenso werden aus m-Bromphenol Brenzkatechin und Resorcin erhalten (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Entsteht, neben Resorcin und Phloroglucin, beim Schmelzen von Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419). Bei der trocknen Destillation von Moringerbsäure (WAGNER, *A.* 76, 351; 80, 316), Katechin (ZWENGER, *A.* 37, 327), des wässrigen Heidelbeerextraktes (von Vaccinium Myrtillus) und überhaupt der eisengrünenden Gerbstoffe, neben Hydrochinon (ULOTH, *A.* 111, 215). Protokatechusäure zerfällt bei der Destillation glatt in CO_2 und Brenzkatechin (STRECKER, *A.* 118, 285). Bei der trocknen Destillation des Holzes, daher im rohen Holzessig (PETTENKOFER, *J.* 1854, 651) zu 0,1—0,2% (BUCHNER, *A.* 96, 188). Beim Erhitzen von Filtrirpapier, Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200—280° (HOPPE, *B.* 4, 15); von Piperonylsäure mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 143). Beim Schmelzen von Guajakharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 352), von Benzoëharz (HL., B., *A.* 134, 282) mit Aetzkali oder der in Aether löslichen bituminösen Bestandtheile der Braunkohle (SCHINNERER, MORAWSKI, *B.* 5, 185) mit Aetznatron. — *Darstellung.* Man leitet durch **Guajakol** (den bei 200—205° siedenden Antheil des rheinischen Buchenholzkreosotes), das auf 195—200° erhitzt ist, einen Strom Jodwasserstoffgas, fraktionnirt das Produkt und krystallisirt das Brenzkatechin aus Benzol um (BAEYER, *B.* 8, 153). — Man schmilzt o-Phenolsulfonsäure mit (24 Mol.) Kali bei 330—360° (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 308). — Breite Blätter (aus Benzol); prismatische

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 365). Siedep.: 240—245°. Spec. Gew. = 1,344 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (EISSFELDT, *A.* 92, 103). Ziemlich leicht löslich in heißem Toluol, weniger in kaltem (FITTIG, REMSEN). Reducirt leicht die Lösung edler Metalle und scheidet aus FEHLING'-scher Lösung, beim Erwärmen, Kupferoxydul ab. Alkalische Brenzkatechinlösungen bräunen sich rasch an der Luft (ZWENGER). Mit Bleizucker entsteht ein weißer Niederschlag (Unterschied von Hydrochinon, das durch Bleizucker nicht gefällt wird). Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Brenzkatechinlösung entsteht Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$.

Reaktion auf Brenzkatechin. Eine wässrige Brenzkatechinlösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth wird (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 353). Am besten wendet man eine Lösung von 4 Thln. Eisenchlorid in 100 Thln. Wasser an und setzt später Natriumdicarbonat hinzu (EBSTEIN, MÜLLER, *Fr.* 15, 465).

Quantitative Bestimmung. Man versetzt mit titrirtem Bromwasser und bestimmt das überschüssige Brom durch KJ und $Na_2S_2O_3$. Verfahren wie bei der Bestimmung von Phenol (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 322).

$Pb.C_6H_4O_2$. Weißer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Essigsäure (ZWENGER).

Methyläther (Guajakol) $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (SOBRERO, *A.* 48, 19; DEVILLE, PELLETIER, *A.* 52, 403; VÖLCKEL, *A.* 89, 349). Im Buchenholzkreosote (HLASIWETZ, *A.* 106, 362; GORUP, *A.* 143, 151). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Kalkhydrat (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzkatechin, Aetzkali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170—180° (GORUP, *A.* 147, 248). — *Darstellung.* Rohes Guajakol (Siedep.: 200—205°) wird mit mäßig starkem Ammoniak wiederholt durchgeschüttelt und dann fraktionnirt. Man löst es hierauf in dem gleichen Volumen Aether und giebt einen kleinen Ueberschuss einer sehr conc. alkoholischen Kalilösung hinzu. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt (HLASIWETZ, *A.* 106, 365). — Flüssig. Siedep.: 200°. Spec. Gew. = 1,1171 bei 13° (HLASIWETZ). Riecht angenehm aromatisch (GORUP, *A.* 143, 152). Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525) und Brenzkatechin (GORUP, *A.* 143, 166). Auch beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Brenzkatechin (PROBST, *Z.* 1867, 280). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol $C_6H_5.OCH_3$ (MARASSE, *A.* 152, 64). PCl_5 erzeugt o-Chloranisol $C_6H_4Cl.OCH_3$ (FISCHLI, *B.* 11, 1463). Liefert beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat keine gechlorten Chinone (MARASSE). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (GORUP, *A.* 147, 248). Verbindet sich mit Alkalien; die Salze sind sehr unbeständig, namentlich an der Luft. — $K.C_7H_7O_2.C_7H_8O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Kalium in auf 90° erhitztes Guajakol (GORUP, *A.* 143, 149). — Glänzende Prismen (aus absolutem Alkohol). Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Völlig löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Aether. — $K.C_7H_7O_2 + 2H_2O$ (GORUP). — $C_7H_7O_2.Pb(OH)$. Flockiger Niederschlag (SOBRERO; VÖLCKEL).

Dimethyläther (Veratrol) $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Veratrinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3(CO_2H)$ mit Baryt (MERCK, *A.* 108, 60; KOELLE, *A.* 159, 243). Aus Guajakolkalium und Jodmethyl (MARASSE, *A.* 152, 74). — Flüssig. Erstarrt bei +15° krystallinisch. Siedep.: 205—206° (MARASSE). Spec. Gew. = 1,086 bei 15° (MERCK).

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Protokatechudiäthyläthersäure mit Kalk (KOELLE, *A.* 159, 246). — Flüssig.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus Gujakol, KOH und Aethyljodid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Flüssig. Siedep.: 213°.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Protokatechumethylpropyläthersäure (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Flüssig. Siedep.: 240—245°.

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Chloracetyl (NACHBAUR, *A.* 107, 246). — Nadeln.

Methylacetester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Aus Guajokol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2020). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Carbonat $C_7H_4O_3 = C_6H_4.CO_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Brenzkatechin mit festem Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 697). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 118°. Zerfällt beim Kochen mit o-Toluidin in Brenzkatechin und Ditolylharnstoff.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Chlorbenzoyl (NACHBAUR). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol).

Brenkatechinschwefelsäuren $OH.C_6H_4.(SO_4H)$ und $C_6H_4.(O.SO_3H)_2$. *Bildung.*

Beim Versetzen einer Lösung von Brenzkatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entstehen die beiden Salze $C_6H_4(SO_4K)_2$ und $C_6H_5O(SO_4K)$, von denen nur das Letztere in absolutem Alkohol löslich ist (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $K.C_6H_5SO_5$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Dibrombrenzkatechin $C_6H_4Br_2O_2$. **Dimethyläther** (Dibromveratrol) $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 61) oder auf Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 137). — Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 83—84° (MATSMOTO); 92° (MERCK).

Der beim Bromiren einer alkoholischen Veratrollösung erhaltene Aether $C_6H_2Br_2(OCH_3)$ krystallisirt in Prismen (aus Alkohol) und schmilzt bei 92—93°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ist vielleicht isomer mit der aus Veratrinsäure entstehenden Verbindung, die bei 83—84° schmilzt (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2018).

Tribrombrenzkatechin $C_6H_3Br_3O_2$. **Dimethyläther** (Tribromguajakol) $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *Darstellung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Guajakol (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrombrenzkatechin $C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100°, im Rohr (STENHOUSE, *A.* 177, 187). Beim Zusammenreiben von Brenzkatechin mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 251). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 187° (S.). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Erythrobrenzkatechin $C_{18}H_2Br_{10}O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabrombrenzkatechin mit Brom und Wasser auf 80° (STENHOUSE, *A.* 177, 197). — Dunkelrothe Blättchen. Sehr löslich in CS_2, CCl_4, Aether und Benzol. Schmilzt bei 139° unter Zersetzung.

Nitrobrenzkatechin $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst je 4 g Brenzkatechin und 20 g KNO_2 in 150 ccm Wasser und fügt überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Dann schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um (BENEDIKT, *B.* 11, 362). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzol. Löst sich in Kalilauge mit Purpurfarbe (empfindliche Reaktion). — $Ba.C_6H_3NO_4 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethyläther (Nitroveratrol) $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Veratrol mit rauchender Salpetersäure (MERCK, *A.* 108, 60). Entsteht, neben Nitroprotokatechudimethyläthersäure, beim Erwärmen von Protokatechudimethyläthersäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9. 939; 11, 131). — Gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (T., M.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methylenäther $C_7H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)O_2.CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitropiperonylsäure, bei kurzem Kochen von Piperonylsäure mit conc. Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 73). — Blassgelbe, sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Dinitrobrenzkatechin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. **Dimethyläther** (Dinitroveratrol) $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 60). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: über 100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist.

Methylenäther $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2O_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Piperonylsäure in, durch Schnee gekühlte, rauchende Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 75). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 101°. Löst sich gut in heißem Wasser, wenig in kaltem, mäßig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Trinitobrenzkatechin $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** (Trinitroveratrol) $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroveratrol mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 940). Ebenso aus Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 131). — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen rothe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle.

Amidobrenzkatechin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechin mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 363). — Das freie Amidobrenz-

katechin färbt sich an der Luft sofort dunkelviolett. — $C_6H_7NO_2.HCl$. Lange, dunkelgefärbte Nadeln.

Methylenäther $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(O_2.CH_2)$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechinmethylenäther oder aus Nitropiperonylsäure mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 341). — Bräunliches Oel von stark basischer Reaktion. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Blättchen oder platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung. — Das Platindoppelsalz ist leicht veränderlich.

Diamidobrenzkatechinmethylenäther $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2.O_2.CH_2$ (?). *Bildung.* Aus Dinitrobrenzkatechinmethylenäther mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 343). — Die freie Base ist krystallinisch wenig beständig. Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Die Lösung des Salzes in conc. H_2SO_4 färbt sich, auf Zusatz von etwas Wasser, blau.

α-Brenzkatechinsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H(OH:OH:SO_3H = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260). — Krystallinisch, zerfließlich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine äußerst intensive, tiefgrüne Färbung, die, auf Zusatz von Soda, durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natron entstehen Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und Brenzkatechin. — $Na.C_6H_5SO_5 + H_2O$. Prismen. — $K.C_6H_5SO_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol von 70% (Unterschied und Trennung von K_2SO_4), schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_5SO_5)_2$ Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

2. **m-Dioxybenzol** (Resorcin). *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), von p- oder m-Benzoldisulfonsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 551; BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1483) mit Kali. Aus m-Amidophenol und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Infolge molekularer Umlagerung entsteht Resorcin auch beim Schmelzen von p-Chlorbenzolsulfonsäure (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376), von Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 301), von p-, o- (und m-) Bromphenol (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1177; 8, 362) mit Kali. p-Bromphenol liefert hierbei nur Resorcin, m- und o-Bromphenol liefern daneben noch Brenzkatechin. Resorcin entsteht ferner: beim Schmelzen von Phenol mit Natron (neben Brenzkatechin und Phloroglucin) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 420), von Galbanumharz, Ammoniakgummiharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354), Asa foetida (HL., B., *A.* 138, 63), Acaroïdharz, Sagapenum (HL., B., *A.* 139, 78) mit Aetzkali; bei der trocknen Destillation von Brasilienholzextrakt (KOPP, *B.* 6, 447); beim Schmelzen von Sappanholzextrakt mit Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — *Darstellung.* Man schmilzt m-Benzoldisulfonsäure mit Aetzkali oder mit Natron. Mit Kali erfolgt die Umwandlung rascher und bei niederer Temperatur (235—270°). (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 319).

Darstellung im Großen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1137.

Nadeln (aus Benzol). Krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Aether in Tafeln oder kurzen, dicken Säulen des rhombischen Systems (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: 110° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1178), 119° (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Siedep.: 276,5° (CALDERON). Spec. Gew. = 1,2728 bei 0°, = 1,2717 bei 15°, = 1,1923 bei 118°, = 1,1435 bei 178° (C.). Neutralisationswärme des Resorcins durch Basen: CALDERON, *J.* 1877, 103. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 86,4 Thle., von 12,5° 147,3 Thle., von 30°, 228,6 Thle. Resorcin (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Spec. Gew. der wässrigen Resorcinlösung: CALDERON, *J.* 1877, 46. — Resorcin löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; es ist unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Schmeckt intensiv süß. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Beim Schmelzen von Resorcin mit Natron entsteht Phloroglucin und daneben etwas Brenzkatechin und Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 504). — Giebt beim Behandeln mit Aetzkali und Chlorameisensäureester Mono- und Diäthylresorcinäther (CUSTER, *B.* 13, 697). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Weinsäure mit (2 Mol.) Resorcin und (1%) Vitriolöl auf 165° entsteht Resorcintartreïn, ein dunkelolivengrün schimmerndes Pulver, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst; die Lösung zeigt eine äußerst starke Fluorescenz, wie Resorcinphtaleïn. In Alkohol löst sich der Körper leicht, schwierig in heißem Wasser (FRAUDE, *B.* 14, 2558). Ein ganz ähnlicher Körper — Resorcincitreïn — entsteht aus Resorcin, Citronensäure und H_2SO_4 (FRAUDE) — s. Resorcin und Citronensäure S. 1330. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 250° wird Cyanursäuredioxyphenylenäther (S. 1320) gebildet. Durch Behandeln von Resorcin (oder Resorcinäthern) mit Säuren (oder Säurechloriden) und wasserentziehenden Mitteln ($ZnCl_2$, H_2SO_4) entstehen Oxyketone, resp. Säureanhydride. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. — $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$.

Mit Essigsäure und $ZnCl_2$ entsteht bei 145° Resacetophenon $C_7H_8O.C_6H_3(OH)_2$; erhitzt man stärker so wird Resaceteïn, neben wenig Acetfluoresceïn, gebildet. Beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Anilin auf 260—280° geht Resorcin glatt in m-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ über (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). Resorcin und Oxalsäure s. S. 1330.

Reaktionen. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354). — Man erhitzt Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Kochen des Anhydrids. Es entsteht eine gelbrothe Schmelze, welche in verdünnter Natronlauge gelöst eine grüne Fluorescenz zeigt (Bildung von Eosin). (Höchst empfindliche Probe auf Resorcin. BAEYER, *A.* 183, 8). — Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wässrige Resorcinlösung scheidet sich sehr bald nadelförmiges Tribromresorcin breiartig ab (HLASIWETZ, BARTH; FITTIG, MAGER). — Man versetzt eine ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen salpetriger Säure (bereitet durch Sättigen von Salpetersäure [spec. Gew. = 1,25] mit den Dämpfen aus Stärke und Salpetersäure), lässt 24 Stunden stehen und übergiefst dann die ausgeschiedenen braunrothen Krystalle von Diazoresorcin mit Ammoniak. Die Krystalle lösen sich mit blauvioletter Farbe (WESELSKY, *A.* 162, 276).

Verbindungen des Resorcins mit Basen. Resorcin wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Brenzkatechin). — $C_6H_6O_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether (MALIN, *A.* 138, 80). — Krystalle. Zerfliefst an der Luft und färbt sich grün, dann indigoblau. Bleibt eine mit überschüssigem Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösung einige Tage an der Luft stehen, so entsteht ein orceïnartiger Körper, der aus der Lösung durch Säuren in rothbraunen, metallglänzenden Flocken gefüllt wird.

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus Resorcin, (1 Mol.) Aetzkali und (1 Mol.) methylschwefelsaurem Kalium bei 160° (HABERMANN, *B.* 10, 868). Wird leichter dargestellt aus Resorcin, Holzgeist (1 Mol.) Natrium und CH_3J (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2362). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser. Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Wird bei —17,5° zähflüssig. Löslich in 10procentiger Natronlauge (Trennung vom Dimethyläther). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Monomethyläthers mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure entstehen 2 Farbstoffe und 2 isomere Nitroresorcinmonomethyläther.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Wie der Monomethyläther (HABERMANN). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —17,5°. Siedep.: 214—215° (H.); 210—212°; spec. Gew. = 1,075 bei 0° (OECHSNER, *Bl.* 34, 150). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser und darin sehr wenig löslich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Salpetersäure behandelt, dieselben zwei Nitroresorcinmonomethyläther wie Resorcinmonomethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 235—236° (BARTH, *B.* 11, 1569; vrgl. Jahresb. 1872, 546). Verhält sich gegen salpetrige Salpetersäure wie der Dimethyläther; mit Amylnitrit und HCl oder mit salpetriger Schwefelsäure entsteht a-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Dipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 251° (KARIOF, *B.* 13, 1677).

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und Chloracetyl (MALIN, *A.* 138, 78). — Flüssig. Siedep.: 273° bei 708 mm (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 149).

Resorcindiacetsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4.(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von (1 Mol.) Resorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1604). — Schwachgelbe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 193—193,5°. Giebt mit Brom ein Dibromderivat. — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$.

Carbonat $C_7H_4O_3 = C_6H_4.CO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcin mit $COCl_2$; entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, krystallisirter Cyanursäure und Chlorzink auf 200° (BIRNBAUM, LURIE, *B*: 14, 1753). — Roth, amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali in CO_2 und Resorcin.

Cyanursäuredioxyphenylenäther $C_{30}H_{20}N_6O_8 + 6H_2O = \begin{matrix}(CN)_3.(O.C_6H_4.OH)_3\\ (CN)_3.(O.C_6H_4.OH)_3\end{matrix}$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Harnstoff, im Kohlensäurestrome, auf 250° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 13, 1619). — Olivenbraunes, amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Schuppen (aus Alkohol) (MALIN, *A.* 138, 78). — Schmelzp.: 117° (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2270).

Resorcinäther $C_{12}H_{10}O_3 = O.(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcin mit conc. Salzsäure im Rohr (BARTH, *A.* 164, 122); beim Behandeln von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure (KOPP, *B.* 6, 447; ANNAHEIM, *B.* 10, 976) oder mit Kohlensäure und Natrium (BÖTTINGER, *B.* 9, 182; BARTH, *B.* 9, 308). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang je 20 g Resorcin mit 25 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 180°. Das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und in Alkohol (von 96 %) gelöst. Durch alkoholische Bleizuckerlösung wird nun der Resorcinäther gefällt, während ein anderer Körper $C_{24}H_{18}O_5$ gelöst bleibt. Die Bleiverbindung des Resorcinäthers zerlegt man durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Salzsäure oder durch Uebergiefsen mit Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1464). — Braunrothes, amorphes Pulver, das beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und in Eisessig. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure. Löslich in Natronlauge mit tief dunkelrother Farbe. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Resorcin übergeführt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. *Bildung.* Aus Resorcinäther und Chloracetyl bei 100° (BARTH, WEIDEL). — Dunkelbraunroth. Löslich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt Rückbildung von Resorcinäther ein.

Tetrabromresorcinäther $C_{12}H_4Br_4O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Resorcinäther mit Brom (BARTH, WEIDEL). — Rothbraunes Pulver, löslich in Alkohol und Alkalien.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_5 = 4C_6H_6O_2 - 3H_2O$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Resorcinäther (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1469). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin. Wird von Salpetersäure zu Isophtalsäure oxydirt

Diacetat $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus $C_{24}H_{18}O_5$ und Chloracetyl bei 100° (B., W.). — Zimmtbraunes Pulver. Kaum löslich in Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Hexabromderivat $C_{24}H_{12}Br_6O_5$. Hellrothes Pulver, schwer löslich in Alkalien, leicht in Alkohol und Eisessig (B., W.).

Verbindungen von Resorcin mit Furfurol und Bittermandelöl: BAEYER, *B.* 5, 26.

Chlorresorcin $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(HO)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ in eine Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 3—4fachen Menge absoluten Aethers (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 89°. Siedep.: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen.

Dimethyläther $C_8H_9ClO_2 = C_6H_3Cl(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1039). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und in siedendem Alkohol.

Dibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_2 = C_6H_3Cl(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Chlorresorcin und Chlorbenzoyl bei 150° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 326). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Dichlorresorcin $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Resorcin mit (2 Mol.) $SO_2.Cl_2$ (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 328). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Lange, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77°. Siedep.: 249°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, CS_2. Zerfliefst im Aetherdampf. Färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 160° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Wie der Monochlorresorcindimethyläther (HÖNIG). — Gelbliches Oel. Färbt sich oberhalb 90° dunkler und zersetzt sich völlig bei 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

Dibenzoat $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol (REINHARD).

Trichlorresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 100°; beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Resorcinlösung (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 336). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 83°. Leicht

löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem. Sublimirt unter bedeutender Zersetzung. Wird von Chlor oder Brom nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz gelbe **Krystalle** $C_6H_2Cl_2O_3$ (?), die bei 60° schmelzen (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1307).

Dibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°.

Isotrichlorresorcin (?) $C_6H_3Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Pentachlorresorcin mit einer conc. Kaliumdisulfitlösung (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser.

Ist vielleicht identisch mit obigem Trichlorresorcin.

Tetrachlorresorcindipropyläther $C_{12}H_{14}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Resorcindipropyläther in Eisessig (KARIOF, *B.* 13, 1678). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich bei 100°.

Pentachlorresorcin $C_6HCl_5O_2 = Cl_2.C_6HCl_3\langle{O.O \atop O.O}\rangle C_6HCl_3.Cl_2$ (?). *Darstellung.* In 40 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) trägt man abwechselnd, und unter Abkühlung, 5 Thle. $KClO_3$ und eine Lösung von 2 Thln. Resorcin in 8 Thln. Salzsäure ein. Nach 10—20 stündigem Stehen löst man die abgeschiedenen Krystalle in CS_2 (STENHOUSE, *A.* 163, 182). — Platten oder flache Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 92,5°. Kann ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). Leicht löslich in CS_2, Ligroïn, Benzol und noch leichter in Alkohol oder Aether. Hält sich nur unter CS_2 unverändert. An der Luft verwittern die Krystalle und gehen in eine bei 65° schmelzende Modifikation über (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265). Letztere entsteht sofort beim Lösen von Pentachlorresorcin in heißem Wasser und scheidet sich, beim Erkalten, undeutlich krystallinisch aus. Pentachlorresorcin scheidet aus KJ sofort Jod ab und giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Chlorsilber. Eine conc. Kaliumdisulfitlösung wirkt, unter starkem Erwärmen, ein und erzeugt Isotrichlorresorcin. Aldehyd und Ameisensäure sind ohne Einwirkung (Unterschied von Pentabromresorcin).

Bei anhaltendem Erhitzen von Resorcin mit Chlorjod, im Rohr, bei hoher Temperatur, entsteht schliesslich Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF).

Bromresorcindipropyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_6H_3Br(OC_3H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindipropyläther (KARIOF, *B.* 13, 1679). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromresorcin $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. 1. α-Dibromresorcin. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrommonoresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5$, beim Erhitzen von Eosinkalium mit (20 Thln.) 50 procentiger Natronlauge auf 140°. Aus der alkalischen Lösung wird durch verd. Salzsäure das Phtaleïn gefällt und aus dem Filtrat durch Aether das Dibromresorcin ausgezogen. $C_{20}H_8Br_4O_5$ (Eosin) $+ 2H_2O = C_{14}H_8Br_2O_5 + C_6H_4Br_2O_2$ (BAEYER, *A.* 183, 57; HOFMANN, *B.* 8, 64). — Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Leicht löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid vorübergehend eine violette, bald schmutzig werdende Färbung.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von wenig überschüssigem Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (H.), 141° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2365). Etwas schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in Aether.

2. β-Dibromresorcin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dibrom-(v-) m-Dioxybenzoësäure mit 30 Thln. Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 478). Man neutralisirt die Lösung mit Ammoniumcarbonat und schüttelt sie dann mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83—85°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die bald verschwindet, und dann einen rothbraunen Niederschlag. Wird durch Bleizucker gefällt.

Dibromresorcindiacetsäure $C_{10}H_8Br_2O_6 = C_6H_2Br_2(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässrige Lösung von Resorcindiacetsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln; schmilzt bei 249—250° unter Bräunung.

Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Aus Resorcin und Bromwasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 357). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 104° (TYPKE, *B.* 11, 1578). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3(OH)$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Resorcinmethyläther in essigsaurer Lösung (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Schmelzp.: 99° (B.),

104° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364). Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Acetat $C_8H_5Br_3O_3 = C_6HBr_3(OH)(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Resorcindiacetat mit Bromwasser (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 114°. Löslich in heifsem Wasser. Giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali Tribromresorcin. Wird durch Essigsäureanhydrid in das Diacetat übergeführt.

Diacetat $C_{10}H_7Br_3O_4 = C_6HBr_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabromresorcin $C_6HBr_5O_2$ mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN *B.* 11, 1439). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Tetrabromresorcin $C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pentabromresorcin mit conc. Schwefelsäure (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 163° (C.); 167° (BENEDIKT, *M.* 1, 366). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser.

Diacetat $C_{10}H_6Br_4O_4 = C_6Br_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Carbonat $C_7Br_4O_3 = C_6Br_4.CO_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Resorcincarbonat mit Brom (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Hellrothe Flocken. Leicht löslich in Aether; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gummiartigen Rückstand.

Pentabromresorcin $C_6HBr_5O_2 = Br_2.C_6HBr_3\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HBr_3.Br_2$ oder $C_6HBr_3(OBr)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer conc. wässrigen Resorcinlösung in, mit Wasser übergossenes, überschüssiges Brom (STENHOUSE, *A.* 163, 184). — Grofse tetragonale Krystalle (aus CS_2) (RAMMELSBERG, *A.* 169, 256). Schmelzp.: 113,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung scheidet aus KJ Jod ab und giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Jodsilber. Zerfällt bei 160° glatt in Brom und Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 256); bei 130° hinterbleibt $(C_6HBr_3O_2)_2$. Wird von Jodwasserstoffsäure in Tribromresorcin übergeführt (ST.); ebenso durch H_2S, $SnCl_2$ und beim Erwärmen mit absolutem Alkohol (BENEDIKT, *M.* 1, 351). Dieselbe Reduktion erfolgt durch Aldehyd in der Kälte oder beim Kochen mit Ameisensäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Tribromresorcindiacetat gebildet. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Tetrabromresorcin. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Zersetzung und Bildung von Bromoform ein. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Tribromresorcin und dann Resorcin gebildet. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man Tribromanilin und Tribromresorcin. $3C_6HBr_5O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_2Br_3.NH_2 + 3C_6H_3Br_3O_2$. Beim Zusammenschmelzen mit Phenol entstehen Tribromphenol und Tribromresorcin (BENEDIKT, *B.* 11, 2168).

Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2 = \begin{matrix} C_6HBr_2(OBr).O \\ C_6HBr_2(OBr).O \end{matrix} = C_6HBr_3\langle{}^{.O.O}_{.O.O}\rangle C_6HBr_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentabromresorcin auf 160° oder beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Silbernitrat (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 261). — Orangegelbe, kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom. Verliert bei 220—230° Brom unter Hinterlassung eines amorphen, in Aether leicht löslichen Körpers $C_{12}H_2Br_4O_4 = \begin{matrix} C_6HBr_2\langle{}^{O}_{O} \\ | \quad\quad\ \rangle O \\ C_6HBr_2\langle{}_{O} \end{matrix}$ (?) (BENEDIKT, *M.* 1. 350). Lässt sich nicht in Tribromresorcin überführen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$ reducirt (BENEDIKT, *B.* 11, 2170).

Hexabromresorcin $C_6Br_6O_2 = C_6Br_4(OBr)_2$. *Darstellung.* Aus Tetrabromresorcin und Brom, wie bei Hexabromphenol (S. 1012) (BENEDIKT, *M.* 1, 366). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 3,188 bei 16,5°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromresorcin reducirt.

Chlordibromresorcin $C_6H_3ClBr_2O_2 = C_6HClBr_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Monochlorresorcin und Bromwasser bei 80° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 325). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser.

Dichlorbromresorcin $C_6H_3Cl_2BrO_2 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dichlorresorcin und Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 330). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

Trichlordibromresorcin $C_6HCl_3Br_2O_2$ (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.)

Monojodresorcin $C_6H_3J(OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Resorcin und 24 Thln. Jod in 60 Thln. Aether, nach und nach, mit 110 Thln. Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 311). — Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 67°.

Trijodresorcin $C_6HJ_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Resorcinlösung mit Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 9, 1752). Beim Eintragen einer wässrigen Lösung von 2 Thln. Resorcin in eine Lösung von 3 Thln. Kaliumjodat in Wasser, der man vorher eine Lösung von 12 Thln. Jod in Jodkalium zugesetzt hat (CLAASSEN, *B.* 11, 1442). Das gefällte Trijodresorcin wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 145° (M., N.), 154° (C.). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Tinitroresorcin (M., N.).

Diacetat $C_{10}H_7J_3O_4 = C_6HJ_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Trijodresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

a-Nitrosoresorcin $C_6H_3(NO)(OH)_2$. **Aethyläther** $C_8H_9NO_4 = (OC_2H_5)C_6H_3(NO).OH$ (OH:OC_2H_5:NO = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther (ARONHEIM, *B.* 12, 31). — *Darstellung.* Eine Lösung von 1 Thl. Resorcindiäthyläther und 1 Thl. Isoamylnitrit in 5 Thln. Alkohol wird mit 10 Thln. einer eiskalten Mischung gleicher Volume Alkohol und Salzsäure vermischt und nach einigen Stunden der Niederschlag abfiltrirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 896). — Hellgelbe Flocken. Sehr beständig. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne vorher zu schmelzen. Löst sich nur in Alkalien. Wird von conc. Salpetersäure in Dinitroresorcinmonoäthyläther übergeführt.

Dinitrosoresorcin $C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* In eine fast auf 0° abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 50fachen Menge Wasser giebt man (2 Mol.) Essigsäure und dann (2 Mol.) gelöstes Kaliumnitrit hinzu. Nach 1/4 Stunde giefst man die Masse in (2 Mol.) verdünnter Schwefelsäure, filtrirt nach 1 Stunde ab und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol (von 50%) um (FITZ, *B.* 8, 631). — Gelblich graue oder gelblichbraune Blättchen. Verpufft bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird schon von verdünnter, kalter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Diamidoresorcin. Ziemlich starke Säure. — $NH_4.C_6H_3N_2O_4$. — $Na.C_6H_3N_2O_4$. *Darstellung.* Man löst Dinitrosoresorcin in Natronlauge und leitet in die Lösung längere Zeit CO_2 ein. — Schwer lösliches, dunkelgrünes Krystallpulver. — Auch das saure Kaliumsalz krystallisirt, alle anderen Salze sind amorph.

Nitroresorcin $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in 2 Modifikationen als Nebenprodukt bei der Bereitung von Diazoresorcin durch Behandeln einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure. — *Darstellung.* Die ätherischen Filtrate von der Darstellung des Diazoresorcins werden mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 angesäuert und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei nur flüchtiges Nitroresorcin überdestillirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 887).

1. Flüchtiges (v-)Nitroresorcin (OH : NO_2 : OH = 1 : 2 : 3). Orangerothe Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 85°. Destillirbar. Riecht intensiv nach o-Nitrophenol (WESELSKY, BENEDIKT).

2. Nicht flüchtiges (a-)Nitroresorcin (OH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4). Citronengelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 115°. — $C_6H_3(NO_2)O_2.Ba + 5H_2O$. Orangerothe, trikline (?) Krystalle. — $[C_6H_3(NO_2)(OH)O]_2Ba + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von CO_2 in eine heifse, wässrige Lösung des neutralen Salzes. — Dunkelgoldgelbe, kleine Nadeln. — $[C_6H_4(NO_2)O_2]_2Ba + 2C_6H_3(NO_2)(OH)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Flüchtiger Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$($OCH_3$: OH : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben dem nicht flüchtigen Monomethyläther und einem Farbstoffe, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder dimethyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT). Die ätherische Lösung wird mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 übersättigt und die filtrirte saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser. Hierbei geht nur der flüchtige Aether über. — Schmelzp.: 95°.

Nicht flüchtiger Methyläther (OH : OCH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4). Schmelzp.: 144° (W., B.).

Flüchtiger Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OC_2H_5.C_6H_3(NO_2).OH$($OC_2H_5$: OH : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder diäthyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure; aus a-Nitroresorcin mit Kali und $C_2H_5.SO_4$ bei 140° (W., B.). — Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln. Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Nicht flüchtiger Aethyläther ($OH:OC_2H_5:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht wie der analoge Monomethyläther und auch beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Aether übergossenen, Nitrosoresorcinmonoäthyläther (W., B.). — Nadeln oder Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 131°.

Dinitroresorcin $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure (dargestellt aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,40) in ein Gemisch von 1 Thl. Dinitrosoresorcin und 10 Thln. Aether ein, wäscht die Lösung mit Wasser, destillirt den meisten Aether ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Der Rückstand wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 323). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 142°. Theilweise sublimirbar. Wird beim Erwärmen selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Kleine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Isodinitroresorcin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel Tetranitrodiresorcin, beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässriger Kalilauge, wird aber ausschliefslich gebildet beim Erwärmen dieses Körpers mit alkoholischer Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL). — Grofse, hellbraune, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 210°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcindimethyläther mit conc. Salpetersäure und Ausschütteln der Lösung mit Aether (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Schwach rothbraune Kryställchen. Schmelzp.: 67°.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Auflösen von Nitrosoresorcinmonoäthyläther in conc. Salpetersäure (ARONHEIM, *B.* 12, 32). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heifsem.

Trinitroresorcin (Styphninsäure) $C_6H_3N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ ($OH:NO_2:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Nitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterschwefelsäure (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). Bei längerem Kochen von Fernambukholzextrakt (CHEVREUL, *Gilbert's Annalen* 44, 148), Euxanthon (ERDMANN, *A.* 60, 245), Ammoniakgummi, Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, wässrigem Sandel — oder Gelbholzextrakt (WILL, BÖTTGER, *A.* 58, 269), Peucedanin (BOTHE, *A.* 72, 311), Ostruthin (GORUP, *A.* 183, 336) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1224). — *Darstellung.* Aus Resorcin. Man erwärmt Resorcin mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade und fügt zur erkalteten Lösung successive mäfsig verdünnte, dann concentrirte und endlich rauchende Salpetersäure im Ueberschusse zu (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 681). — Man löst 1 Thl. Resorcin in 5—6 Thln. conc. H_2SO_4 bei 40°, kühlt auf 10—12° ab und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure hinzu, anfangs Säure mit 10% Wasser, dann reine und zuletzt rauchende Salpetersäure. Nach 24 Stunden wird die Masse in 1½—2 Vol. Wasser gegossen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2037). — Man erwärmt Dinitrosoresorcin mit verd. Salpetersäure (1 Thl. Säure, 10 Thle. Wasser) (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 326). — Aus Sappanholzextrakt. Man trägt in 20 Vol. Salpetersäure (in einer Retorte befindlich), vom spec. Gew. = 1,36, allmählich 120 Vol. des conc. wässrigen Extraktes ein, digerirt 3—4 Stunden lang und verdampft die Lösung zum Syrup. Den Syrup giefst man nach und nach in 4 Vol. heifse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), wäscht den Rest des Syrups durch 4 Vol. Salpetersäure nach, digerirt 4—5 Stunden lang und destillirt dann 3 Vol. Säure ab. Den Retorteninhalt versetzt man mit 8 Vol. Wasser und filtrirt die gefällte Styphninsäure ab. Sie wird in 16 Thln. kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche übersättigt und das ausgeschiedene Kaliumsalz, nach dem Umkrystallisiren, durch Salpetersäure zerlegt (STENHOUSE, *A.* 141, 224). Fernambukholzextrakt giebt über 18% Styphninsäure (BÖTTGER, WILL, *A.* 58, 298). — Grofse, schwefelgelbe, hexagonale Krystalle (aus wässrigem Alkohol) (DITSCHEINER, *A.* 158, 246). Schmelzp.: 175,5° (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). Löst sich in 156 Thln. Wasser von 14° und wird daraus schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt (STENHOUSE). Löslich in 88 Thln. Wasser von 62°, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Starke, zweibasische Säure; die Salze verpuffen beim Erhitzen stärker als Pikrate. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure und Brom viel Brompikrin $C(NO_2)Br_3$; beim Einleiten von Bromdampf in die wässrige Lösung von saurem styphninsauren Natrium entstehen Brompikrin und Dibromnitroäthylen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046).

Salze: BÖTTGER, WILL. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O_2$; — $(NH_4)_2.C_6H(NO_2)_3O_2$. Orangefarbene Nadeln; in Wasser leichter löslich als das Monoammoniaksalz. — $Na_2.C_6HN_3O_8 + 2½H_2O$. — $K.C_6H_2N_3O_8 + H_2O$. Haarfeine, hellgelbe Nadeln; — $K_2.C_6HN_3O_8$. Kleine, orangegelbe

Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehaltigem Wasser. Hält bei 120° $^1/_2H_2O$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2038). — $Ca.C_6HN_3O_8 + 3^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.C_6HN_3O_8 + 2H_2O$. — $Ba.C_6HN_3O_8 + 3H_2O$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (GRIESS; STENHOUSE). — $Pb.C_6HN_3O_8.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Styphninsäure mit Bleizucker. — Hellgelber, flockiger Niederschlag (B., W.; ERDMANN). — $Mn(C_6H_2N_3O_8)_2 + 12H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + 3^1/_2H_2O$; — $Co.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + H_2O$. — $Ni.C_6HN_3O_8. + C_6HN_3O_8.K_2 + 3H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + 4H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8(NH_4)_2 + 7H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 4H_2O$. — $Ag_2C_6HN_3O_8 + H_2O$. Hellgelbe, schwer lösliche Nadeln.

Styphninsäurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O_2$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 698).

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von Resorcindimethyläther in dem gleichen Volumen Salpetersäure in kalt gehaltene, conc. Schwefelsäure (HÖNIG, *B.* 11, 1042). — Blättchen. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus styphninsaurem Silber und Jodäthyl (STENHOUSE, *A.* 141, 226). — Lange Blätter, die sich am Licht rasch orangebraun färben. Schmelzp.: 120,5°. Löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol, wenig löslich in CS_2.

Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 l Wasser allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser einträgt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfließende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, fällt mit verd. Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Indophan durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (SCHREDER, *A.* 163, 298). — Kleine, metallglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure. Verpufft schwach beim Erhitzen. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk $^3/_4$ seines Stickstoffes als Ammoniak. Chloracetyl ist ohne Einwirkung. — $Na_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Schwarzbraun, krystallinisch, metallglänzend. Explodirt beim Erhitzen ziemlich heftig. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Pottasche ausgefällt. Lässt sich nicht unverändert aus heißem Wasser umkrystallisiren. — $Ba.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

Brom-a-Nitroresorcin $C_6H_4BrNO_4 = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von a-Nitroresorcin; bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Tribromresorcin (WESELSKY, *A.* 164, 7). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°. — $Ba(C_6H_3BrNO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 79°) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 898). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Dibromnitroresorcin $C_6H_3Br_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. 1. Dibrom-(v-)Nitroresorcin ($OH : NO_2 : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). *Darstellung.* Durch Bromiren von (v-)Nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°.

2. Dibrom-a-Nitroresorcin. Der **Aethyläther** $C_2H_5O.C_6HBr_2(NO_2).OH$($OH$:$Br$:$OC_2H_5 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) entsteht beim Bromiren von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 131°) (W., B.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 69°.

Dijodnitroresorcin $C_6H_3J_2NO_4 = C_6HJ_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcin, abwechselnd, mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Goldgelbe Nadeln.

Amidoresorcin $C_6H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 164, 6). — Das freie Amidoresorcin ist sehr unbeständig. — $C_6H_7NO_2.HCl + 2H_2O$. Große schiefprismatische Krystalle. Die wässrige (conc.) Lösung giebt mit conc. Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung und dann einen fast schwarzen Niederschlag.

Diamidoresorcin $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrosoresorcin mit Zinn und Salzsäure (FITZ, *B.* 8, 633). — Das freie Diamidoresorcin färbt sich an der Luft rasch braun. Das salzsaure Salz ist wenig beständig. — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4 + ^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die rasch in schmutzigbraun übergeht.

Triamidoresorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 158, 247). — Das freie Triamidoresorcin ist höchst unbeständig. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der

wässrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt Amidodiimidoresorcin. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine Prismen.

Amidodiimidoresorcin $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2)\langle^{NH}_{NH} + H_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer conc. Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin ab oder beim Durchleiten von Luft durch salzsaures Triamidoresorcin (SCHREDER, *A.* 158, 250). — Das freie Amidodiimidoresorcin wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit NH_3 erhalten. Es bildet grüne, metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° Trioxychinon $C_6H(OH)_3O_2$. — $C_6H_7N_3O_2.HCl$. Rothe Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Nitroamidoresorcin $C_6H_6N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst 50 g Dinitroresorcin in 350 ccm absolutem Alkohol, giebt 150 cc wässriges Ammoniak hinzu, erwärmt auf 70° und leitet H_2S ein, bis Alles gelöst ist. Dann lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in Wasser und fällt genau mit H_2SO_4. Das freie Nitroamidoresorcin wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 324). — Schwarzbraune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. — Das Ammoniaksalz bildet kleine, dunkelviolette Krystalle. — Das Baryumsalz ist ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $(C_6H_6N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine, bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Dinitroamidoresorcin $C_6H_5N_3O_6 = C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Styphninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BENEDIKT, HÜBL). — Kupferrothe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 190°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht in Vitriolöl und in Alkalien. Aus der Lösung in Vitriolöl wird durch Wasser freies Dinitroamidoresorcin gefällt.

Azoderivate des Resorcins: WESELSKY, *A.* 162, 273.

1. **Diazoresorcin** $C_{18}H_{10}N_2O_6 = (OH)_2.C_6H_2\langle^{N.O_2.C_6H_4}_{N.O_2.C_6H_4}$ oder $C_{18}H_{12}N_2O_6 = [(OH)_2.C_6H_2]_3.N_2$. (?) *Bildung.* Aus Resorcin und salpetriger Säure. $3C_6H_6O_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O$. Aus Resorcin und NO_2 (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). $3C_6H_6O_2 + 2NO_2 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$. — *Darstellung.* Man löst je 4 g Resorcin in 300 ccm Aether und giebt 40—45 Tropfen salpetriger Säure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25 gesättigt mit den Dämpfen aus Stärke und Salpetersäure) hinzu. Nach zweitägigem Stehen, in der Kälte, wird der Aether abgegossen (in demselben ist Nitroresorcin enthalten), die abgeschiedenen Krystalle zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen (bis das Filtrat mit NH_3 sich rein blauviolett färbt), getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelrothe, kleine Krystalle mit grünem Metallglanz. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauvioletter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den Salzen der Erden dunkelviolette Niederschläge. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Bildet mit conc. Salpetersäure eine in goldgrünen Krystallen anschiefsende Verbindung, welche durch heifses Wasser zerlegt wird. Mit conc. Salzsäure entsteht bei 100°, im Rohr, Diazoresorufin. Durch Acetylchlorid wird, bei 100°, Hexacetyldiresorufinchlorid gebildet. Conc. Salpetersäure erzeugt Tetrazoresorcin. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als NH_3.

Diäthyläther $C_{22}H_{18}N_2O_6 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_8N_2O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Diazoresorcin mit Alkohol und HCl bei 100° WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). — Sehr feine rothbraune Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Nitrodiazoresorcin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitroamidoresorcin in verd. Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 328). — Brauner, krystallinischer Niederschlag; lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Dinitrodiazoresorcin $C_6H_2N_4O_6 = C_6H(NO_2)_2(OH)\langle^{O}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man 5 g Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 ccm (mit 5 Vol. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, überschüssiges Kaliumnitrit hinzusetzt und kocht (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 327). — Die frei Säure, durch Lösen des Kaliumsalzes in Vitriolöl abgeschieden, bildet gelbe, trikline Krystalle. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie (2 Atome) Stickstoff und die Lösung hält nun Isodinitroresorcin

und Tetranitrodiresorcin. — $K.C_6HN_4O_6 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschimmer (aus verdünnter, wässriger Lösung). Krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger, Lösung oder beim Versetzen mit Alkohol wasserfrei in feinen, langen, gelben Nadeln.

Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6N_4O_{12} = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässriger Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 329). Man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Tetranitrodiresorcin und dann Isodinitroresorcin. — Glänzende Krystallkörner. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Krystallisirt unverändert aus kochender Salpetersäure. — $K_2.C_{12}H_4N_4O_{12}$. Wird durch Neutralisiren des Tetranitrodiresorcins mit K_2CO_3 in glänzenden, rothen Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung mit KOH, so erhält man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

2. **Diazoresorufin** $C_{36}H_{18}N_4O_9$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Diazoresorcin in conc. Schwefelsäure auf 210° und gießt sie dann in Wasser. Der Niederschlag wird aus conc. Salzsäure umkrystallisirt. $2C_{18}H_{12}N_2O_6 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 3H_2O$. — Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Die Lösung ist carmoisinroth und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Hexacetyldiazoresorufinchlorid $C_{48}H_{30}N_4Cl_6O_{15} = C_{36}H_{12}(C_2H_3O)_6N_4O_9.Cl_6$. *Bildung.* Aus Diazoresorcin und Chloracetyl bei 100°. — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in kochenden Alkalien mit Veilchenfarbe.

3. **Salzsaures Hydrodiazoresorufin** $C_{36}H_{30}N_4O_9.3HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diazoresorcin oder Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Grüne, silberglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Verliert schon im Vacuum Salzsäure. Geht beim Erwärmen im Luftstrom vollständig in Diazoresorufin über. Giebt mit Diazoresorufin eine in dunkelgrünen Nadeln krystallisirende Verbindung.

4. **Salpetersaures Tetrazoresorcin** $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazoresorcin mit conc. Salpetersäure. — Metallglänzende, rothe Nadeln. Löslich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit indigblauer Farbe. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure erst in salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin und dann in salzsaures Hydramidotetrazoresorufin über.

5. **Salpetersaures Tetrazoresorufin** $C_{36}H_8N_{14}O_{27} = C_{36}H_8N_8O_9(NO_3)_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazoresorufin mit conc. Salpetersäure. — Kurze, feine, dunkelrothe Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $11H_2O$ in Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether mit Purpurfarbe. Verhält sich gegen Zinn und Salzsäure wie salpetersaures Tetrazoresorcin.

Hexacetyltetrazoresorufinchlorid (?) $C_{36}(C_2H_3O)_6N_{14}O_{27}.Cl_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexacetyldiazoresorufinchlorid mit conc. Salpetersäure. — Purpurrothe Krystallblättchen.

6. **Salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin** $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$. *Bildung.* Beim Behandein von salpetersaurem Tetrazoresorcin oder salpetersaurem Tetrazoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, rothe, sandige Krystalle (aus absol. Alkohol). Wird von verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in Tetrazoresorcin zurück verwandelt.

7. **Salzsaures Hydramidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{48}Cl_9N_{14}O_9$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpetersaures Tetrazoresorcin oder Tetrazoresorufin. — Farblose, lange Nadeln. Röthet sich an der Luft. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

8. **Hydrimidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydramidotetrazoresorufins. — Grüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit weinrother Farbe in conc. Salzsäure und Salpetersäure.

Resorcin- und Diazoverbindungen. **Resorcinazobenzol** (Dioxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomere Modifikationen beim Zusammenbringen von Resorcin und Diazobenzolnitrat. Der erhaltene rothe Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei sich die α-Verbinduug, das Hauptprodukt der Reaktion, leichter auflöst (TYPKE, *B.* 10, 1577; vrgl. BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 151).

1. α-Resorcinazobenzol. Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Tribromresorcinazobenzol $C_{12}H_7Br_3N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ziemlich conc. eisessigsaure Lösung von Resorcinazobenzol (TYPKE). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Geht bei längerem Stehen mit Eisessig und Brom, schneller beim Kochen damit, in Tribromresorcin über.

2. β-Resorcinazobenzol. Sehr kleine, feine, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Resorcinazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Resorcin in Aetzkali mit (p- oder m-) Diazobenzolsulfonsäure und giebt, nach kurzem Stehen, Essigsäure, hinzu. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab, das man umkrystallisirt und durch starke Salzsäure zerlegt (GRIESS, *B.* 11, 2195).

1. m-Derivat. *Bildung.* Aus Resorcin und m-Diazobenzolsulfonsäure. — Feine gelbrothe Nadeln. Löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und m-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

2. p-Derivat („Tropaeolin R"). *Bildung.* Aus Resorcin und p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS). Beim Behandeln von (α-?) Resorcinazobenzol mit Schwefelsäure (WITT, *B.* 11, 2196). — Spitze, rhombische, rubinrothe Blättchen. Erscheint stahlblau im auffallenden Lichte. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salpetersäure. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und p-Amidobenzolsulfonsäure gespalten. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Rothgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_5)_2 + 4^1/_2H_2O$.

Resorcinazoxylolsulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und Diazoxylolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Feine gelbrothe Nadeln. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leichter in Alkohol.

Resorcin-m-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Resorcinlösung und Fällen dieser Lösung mit HCl (GRIESS, *B.* 14, 2034). — Braungelbe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Fast geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Amidoresorcin.

Resorcinazonaphthionsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_6(SO_3H)$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Resorcin in Natron mit Diazonaphthionsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 245). — Die freie Säure bildet dunkelbraune, metallglänzende Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Sn und HCl in Amidoresorcin und Naphthionsäure gespalten. — $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_5$. Braunes Krystallpulver.

Azofarbstoffe aus Resorcinäthyläther. 1. Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$. *Bildung.* Scheidet sich unlöslich ab, beim Eintragen von 3 ccm mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8 g Resorcinmonoäthyläther in 500 g trocknen Aethers (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893). — Bordeauxrothe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 230°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Kalilauge; schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Sublimirt unzersetzt.

2. Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcinmono- oder Diäthyläther (W., B.). Die filtrirte ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Kalilauge von den Nitroresorcinäthern befreit; beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann der Farbstoff. — Lebhaft orangerothe Krystallnadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. In absolutem Alkohol viel löslicher als der Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$.

Thioresorcin $C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418; KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 450). — Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 243°. Riecht durchdringend. — $Pb.C_6H_4S_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Resorcinrhodanid $C_6H_4(CNS)_2$. *Bildung.* Aus Thioresorcinblei und Jodcyan, in alkoholischer Lösung, bei 100° (GABRIEL, *B.* 10, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in kalter conc. Schwefelsäure; wird beim Erhitzen mit dieser Säure zersetzt.

Nitroresorcinrhodanid $C_6H_3(NO_2)(CNS)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resor-

cinrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (GABRIEL). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder CS_2, besser in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Phenylen-m-Disulfacetsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Thioresorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 127°.

Schwefelsäurederivate des Resorcins.

1. **Resorcinsulfonsäure** $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) resorcindisulfonsaurem Kalium mit (4 Thln.) Aetzkali, bis zum Eintritt einer starken Wasserstoffentwickelung (H. FISCHER, *M.* 2, 337). Man neutralisirt die Schmelze mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssigen Baryt aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystalle. Wird nicht gefällt durch Baryum- oder Bleiacetat.

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Guajakol in Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Das Kaliumsalz der einen Säure ist in Alkohol von 96% unlöslich, aus Alkohol von 60% krystallisirt es in Prismen. Es entspricht der Formel $K.C_7H_7SO_5$ und giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Das Kaliumsalz der anderen Säure ist amorph, leicht löslich in Alkohol.

2. **Resorcinschwefelsäure** $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4(SO_4H)$. *Darstellung.* Man schüttelt 6 Stunden lang eine Lösung von 20 Thln. Resorcin und 20 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser mit 45 Thln. gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und giebt das doppelte Volumen Alkohol (von 90 %) hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) fügt man das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu und erhält dadurch einen Niederschlag von dischwefelsaurem Salze. Das Filtrat enthält das resorcinschwefelsaure Salz. Es wird mit H_2SO_4 annähernd neutralisirt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — $K.C_6H_5SO_5$. Trikline Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wenig beständig. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon beim Stehen.

Resorcinmethylätherschwefelsaures Kalium $(CH_3O).C_6H_4.SO_4K$. *Darstellung.* Man trägt in eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 2,25 Thln. KOH und wenig Wasser allmählich 5,2 Thle. $K_2S_2O_7$ ein und fällt die Lösung erst mit Alkohol und hierauf mit Aether (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364; TIEMANN, KOPPE *B.* 14, 2019). — Feine Blättchen, löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Ist in alkalischer Lösung beständig; wird von Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmethyläther zerlegt.

3. **Resorcindischwefelsäure** $C_6H_6S_2O_8 = C_6H_4(SO_4H)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Resorcinschwefelsäure (BAUMANN). — $K_2.C_6H_4S_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht zersetzt, durch Salzsäure wird aber, in der Hitze, vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure bewirkt. Geht beim Erhitzen auf 160° in Resorcinsulfonsäuresalz über. — $Ba.C_6H_4S_2O_8$. Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt.

4. **Resorcindisulfonsäure** $C_6H_6S_2O_8 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Aus Resorcin und H_2SO_4 (PICCARD, HUMBERT, *B.* 9, 1480). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Resorcin in 2 Thle. eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid ein, verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ (TEDESCHI, *B.* 12, 1267). — Man zerreibt 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Vitriolöl, bringt die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse auf poröse Thonplatten und bindet dann die freie Säure an Baryt (H. FISCHER, *M.* 2, 331). — Zerfliefsliche Krystallmasse; zersetzt sich schon bei 100° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; fast unlöslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Brom bewirkt schon, in der Kälte, Spaltung in H_2SO_4 und Tribromresorcin. Giebt beim Schmelzen mit Kali (oder Natron) (T.) erst Resorcinmonosulfonsäure (FISCHER) und dann Phloroglucin (TEDESCHI). Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure, so scheiden sich dunkelviolette Nadeln eines stickstoffhaltigen Sulfonsäuresalzes aus. Durch Behandeln desselben mit Alkohol und conc. Salzsäure erhält man gelbe Schuppen eines anderen Sulfonsäuresalzes (FISCHER).

Salze: FISCHER; TEDESCHI. — $Na_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (F.). — $K_2.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite, monokline Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). Krystallisirt in der Kälte mit $4H_2O$ (F.). — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Wird durch Versetzen des Monobaryumsalzes mit Baryt in atlasglänzenden Nadeln gefällt. Unlöslich in Wasser. Hält $5H_2O$ (PICCARD, HUMBERT). — $Pb_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Schuppen, unlöslich in Wasser (F.). — $Cu.C_6H_4S_2O_8 + 10H_2O$. Blaugrüne, trikline Krystalle (F.).

Isoresorcindisulfonsäure. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Zinn und Salzsäure in Diamidobenzoldisulfonsäure übergeführt und letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Resorcintrisulfonsäure $(OH)_2.C_6H(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* 10, 182). — Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Das basische Calciumsalz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — $Ba_3.(C_6H_3S_3O_{11})_2 + 3^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Das Bleisalz löst sich in Essigsäure.

Dichlorresorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6HCl_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen des Anhydrids in Kaliumcarbonat und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (und Alkohol) (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 334). — Pulver. Geht beim Behandeln mit $SO_2.Cl_2$ in das Anhydrid über. — $Ba(C_6H_3Cl_2SO_5)_2$. Unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 = (OH)_2.C_6HCl_2.SO_2.O.SO_2.C_6HCl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Dichlorresorcin in 4 Thle. Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ (REINHARD). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, dabei in Dichlorresorcinsulfonsäure übergehend.

Jodresorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_2J.(SO_3H)$. *Darstellung.* Aus resorcinsulfonsaurem Kalium und Jod, wie Jodresorcindisulfonsäure (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_4JSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

Jodresorcindisulfonsäure $(OH)_2.C_6HJ(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man verreibt 30 g resorcindisulfonsaures Kalium mit 33 g Jod, giebt 200—300 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten Weingeist hinzu und digerirt 6 Stunden lang bei 100°. Dann entfernt man das freie Jod durch Aetheralkohol und krystallisirt das zurückbleibende Kaliumsalz aus Wasser um (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_3JS_2O_8$. Lange Nadeln.

Phenanthrensulfeïnresorcin $C_{26}H_{16}S_2O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Phenanthrendisulfonsäure mit (2 Mol.) Resorcin erst auf 100° und dann auf 200° (E. FISCHER, *B.* 13, 317). $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{16}S_2O_7 + 3H_2O$. — Rothbraunes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, mit goldgelber Farbe; löslicher in Alkohol. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln entfärbt. Nimmt sehr leicht Brom auf.

Resorcin und Oxalsäure. 1. **Resorcinoxaleïn** $C_{20}H_{14}O_7 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C[C_6H_3(OH)_2]_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure, im Rohr auf 200°. Das Produkt wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563). — Feines, rothes, äußerst hygroskopisches Pulver. Löslich in Alkohol und in Eisessig. Verliert bei 100° Wasser, geht aber erst bei 150° völlig in das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6$ über. Leicht löslich in Alkalien; die concentrirten Lösnngen sind intensiv roth bis braun. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung zeigen die Lösungen eine intensiv moosgrüne Fluorescenz. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Phenol und Benzol gebildet. Wird von Zinkstaub, in alkalischer oder essigsaurer Lösung, in einen farblosen Körper übergeführt, der an der Luft rasch wieder in Resorcinoxaleïn übergeht. Mit überschüssigem Brom entsteht Pentabromresorcinoxaleïn. Conc. Salpetersäure erzeugt zunächst Tetranitroresorcinoxaleïn; mit überschüssiger Säure erhält man Trinitroresorcin und Oxalsäure. Resorcinoxaleïn löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe und wird daraus durch Wasser uuverändert gefällt. Erwärmt man die Lösung aber auf 110°, so entsteht Resorcinoxaleïntrisulfonsäure.

Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcinoxaleïn auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger löslich als Resorcinoxaleïn; kaum löslich in Aether. Beim Behandeln von Resorcinoxaleïn mit Säuren, Brom u. s. w. entstehen immer Derivate des Anhydrids.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid (Cl.). — Gelbroth.

Triacetat $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid auf 150°. — Farblos.

Pentabromresorcinoxaleïn $C_{20}H_7Br_5O_6$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen einer Lösung von Resorcinoxaleïn in CS_2 mit Brom (CLAUS). — Dunkelrothes Pulver. Schmilzt nicht bei 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoholische Lösung des

Körpers giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Niederschlag $Ba(C_{20}H_6Br_5O_6)_2$, der beim Behandeln mit CO_2 die Hälfte des Baryts verliert.

Tetranitroresorcinoxaleïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcinoxaleïn mit rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Dunkelroth. Verpufft oberhalb 200°, ohne schmelzen. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether; ist nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Resorcinoxaleïn mit Vitriolöl auf 100° (CLAUS). — Dunkelrother Syrup, der erst bei sehr langem Siehen äufserst zerfliefsliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_3(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ als rothes Krystallpulver erhalten. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein dunkelrothes, unlösliches Pulver (basisches Salz?). — $Pb_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Dunkelrother Niederschlag, durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker erhalten. — $Pb_4.C_{20}H_6S_3O_{16}$.

2. **Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) krystallisirter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge Schwefelsäure auf 120° entstehen 2 isomere Körper $C_{14}H_8O_5$, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in heifsem Alkohol getrennt werden können (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184). Vielleicht ist einer dieser Körper identisch mit Resaurin (s. Ketone $C_nH_{2n-24}O$).

α-Verbindung. Der in Alkohol schwerer lösliche Körper $C_{14}H_8O_5$ ist hellgelb, amorph, sehr leicht löslich in Kalilauge. Diese Lösung ist gelbroth und zeigt eine grüne Fluorescenz.

β-Verbindung. Dunkelbraun. Die Lösung in Kali ist braun und fluorescirt nicht.

Resorcin und Citronensäure. **Resocyanin** $C_{21}H_{18}O_6 + xH_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen eines Gemenges von 60 g (bei 150° getrockneter) Citronensäure, 60 g Resorcin und 150 g Vitriolöl auf 180° (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; vrgl. FRAUDE, *B.* 14, 2558). $C_6H_8O_7 + 3C_6H_6O_2 = C_{21}H_{18}O_6 + 3CO + 4H_2O$. Man lässt das Produkt einige Zeit mit Wasser stehen, kocht dann das Ungelöste mit Salzsäure (von 3—5%) aus und krystallisirt die aus der Salzsäure sich abscheidende Verbindung wiederholt aus heifsem Wasser um. — Gelbliche Nadeln. Verliert das Krystallwasser schon an der Luft. Schmelzp.: 185°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Alkalien; die Lösung ist farblos und fluorescirt blau.

Diacetat $C_{25}H_{22}O_8 = C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resocyanin mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 150°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien.

Hexabromresocyanin $C_{21}H_{12}Br_6O_6$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Resocyaninlösung mit überschüssigem Bromwasser (WITTENBERG). — Schwach rosarothe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3. **p-Dioxybenzol** (Hydrochinon). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Diazoanisolsulfat $C_6H_4(OCH_3)N_2.HSO_4$ mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1010); beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Wasser, welchem 10—15% conc. Schwefelsäure zugesetzt worden ist (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin. $C_6H_4(NO)(OH) + NH_3O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + H_2O$ (HEPP, *B.* 10, 1654). Beim Schmelzen von p-Jodphenol mit Kali (KÖRNER, *Z.* 1866, 662 und 731). Bei der trocknen Destillation der Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 152), Oxysalicylsäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE, *B.* 7, 1441; RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 788), Gentisinsäure $C_7H_6O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 175, 67). Bei der Reduktion von Chinon (WÖHLER); beim Behandeln von Arbutin mit Emulsin (KAWALIER, *A.* 84, 358) oder mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 107, 229). Bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Phenol, einem Hunde auf die Haut gepinselt, geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure über (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 156). Hydrochinon entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ (HERRMANN, *B.* 10, 110) und bei der Destillation bernsteinsaurer Salze (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207). — *Darstellung.* In eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser trägt man, in kleinen Antheilen, $2^1/_2$ Thle. gepulvertes Kaliumdichromat ein. Hierauf fügt man Alkalisulfit hinzu, filtrirt und schüttelt mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 10, 2005; 11, 1104). Zur Reinigung kocht man das Hydrochinon mit Wasser und Thierkohle, unter Zusatz von etwas Thierkohle (EKSTRAND, *B.* 11, 713).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 566). Aus wässriger Lösung krystallisirt die stabile Form in langen, hexagonalen Prismen (GROTH, *B.* 3, 450). Die

labile Form wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Schmelzp.: 169° (HLASIWETZ, *A.* 175, 68; 177, 336). Spec. Gew. = 1,326 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt schwach süfslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15° 5,85 Thle. und bei 28,5° 9,45 Thle. Hydrochinon. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol. Verändert sich nicht bei der Destillation (BARTH, *A.* 159, 238). Zerfällt beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr in Wasserstoff und Chinon $C_6H_4O_2$ (HESSE, *A.* 114, 297). Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat u. s. w.) sehr leicht in Chinon übergeführt (WÖHLER). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung entsteht Nitranilsäure $C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$ (s. Chinon). Chinon reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Alkalische Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft. Bleibt beim Schmelzen mit Aetzkali unverändert (WÖLZ, *A.* 168, 91). Giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Verbindet sich direkt mit H_2S und mit SO_2. — Verhalten des Hydrochinons: HESSE, *A.* 200, 241.

$C_6H_6O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in einer mäfsig concentrirten, warmen Bleizuckerlösung (WÖHLER, *A.* 69, 299). — Schiefe, rhombische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 69, 297). 1. Rhomboëdrisches Sulfhydrat $3C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung. — Geruchlose Rhomboëder. Entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser den Geruch nach H_2S und zersetzt sich beim Kochen damit rasch in H_2S und Hydrochinon.

2. Prismatisches Sulfhydrat $4C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von von H_2S in eine 40° warme, gesättigte Hydrochinonlösung. — Sehr lange Prismen.

Die bei der Einwirkung von H_2S auf Chinon (s. dieses) entstehenden schwefelhaltigen Körper sind vielleicht ebenfalls Derivate des Hydrochinons.

Verbindung mit schwefliger Säure $3C_6H_6O_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung (CLEMM, *A.* 110, 357, vrgl. HESSE, *A.* 114, 300). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Kochen von Arbutin mit verd. Schwefelsäure; entsteht neben dem Dimethyläther beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 338). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Hydrochinon mit 1 Thl. Aetzkali, 3 Thln. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 110—115° (HESSE, *A.* 200, 254). — Rhombische Blätter, oder auch prismatische Tafeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 243°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Dimethyläther). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon). Löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid kein grünes Chinhydron. Reducirt Silberlösung beim Erhitzen.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man kocht 78 Thle. Hydrochinon mit 93 g KOH und 234 g CH_3J (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 252). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 55—56° (HLASIWETZ, HABERMANN). Verhält sich gegen Eisenchlorid und Silbernitrat wie der Monomethyläther.

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem p-Diazophenetolsulfat $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$ mit verdünnter Schwefelsäure (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 462). Aus Hydrochinon, KOH und C_2H_5J (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501). — Breite, sehr dünne, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°; Siedep.: 246—247° (H.). Merklich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin, Aetzkali und Jodäthyl (RAKOWSKI, *N. Handwörterb. d. Chemie.* 2, 560). — Grofse, dünne Blättchen. Schmelzp.: 72°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Hydrochinonäther (?) $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4.OH)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Phenol (ÉTARD, *Bl.* 28, 276). — Amorphes, weisses Pulver. Erweicht unterhalb 100°. Geht bei der Oxydation in Chinon über.

Diaçetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid (RAKOWSKI, *N. Handw.*, 2, 560; HESSE, *A.* 200, 244) oder Chloracetyl (NIETZKI, *B.* 11, 470). Beim Kochen von 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 128). — Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 123—124° (R.); 121° (SARAUW). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Alkohol und heifsem Wasser. Sublimirt in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

Dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_3H_5O_2)_2$. Große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Aceton (HESSE, *A*. 200, 246).

Dicarbonäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Hydrochinon mit festem Kali und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B*. 13, 697). — Große Nadeln. Schmelzp.: 101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren und Alkalien in der Wärme nicht angegriffen.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 199° (DÖBNER, WOLFF, *B*. 12, 661). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Chinon $C_6H_4O_2$ mit conc. Salzsäure (WÖHLER, *A*. 51, 155). Aus Chlorchinon und schwefliger Säure (STÄDELER, *A*. 69, 307). — Prismen. Sublimirt nicht unzersetzt. Schmelzp.: 98° (LEVY, SCHULTZ, *B*. 13, 1427). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Phtalsäureanhydrid auf 150° ein gechlortes Chinizarin.

Diacetat $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° (LEVY, SCHULTZ).

Dibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Aether, $CHCl_3$, Benzol (L., SCH.).

Dichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorchinon (Schmelzp.: 150°) mit wässriger schwefliger Säure (STAEDELER, *A*. 69, 312). Aus Chlorchinon und HCl (LEVY, SCHULTZ). — Sehr lange Nadeln oder kurze dicke Säulen. Schmelzp.: 164°; 172° (KRAFFT, *B*. 10, 800). Sublimirbar. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Ein isomeres Dichlorhydrochinon (OH : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Dichlorchinon (Schmelzp.: 120°) aus Trichlorphenol (FAUST, *A. Spl.* 6, 154). Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in schwach gelblichen Blättchen und schmilzt bei 157—158°.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B*. 11, 1034) Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Sublimirbar. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol oder Aether.

Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$(OH : Cl : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure (STAEDELER, *A*. 69, 321; GRAEBE, *A*. 146, 25; STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 214). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumchlorat und conc. Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B*. 10, 797; CARIUS, 142, 129). — Große, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 134° (G.). Löslich in 160 Thln. Wasser von 15° (STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt in Blättchen. Geht durch Oxydation leicht in Trichlorchinon über. Alkalische Lösungen bräunen sich an der Luft; bei längerem Stehen (mit Kalilauge) entsteht Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht kein gechlortes Chinizarin. Natriumamalgam wirkt nur sehr schwer ein. Mit PCl_5 entstehen C_6HCl_5 und C_6Cl_6 (G.) — $Pb.C_6HCl_3O_2$. Niederschlag, löslich in Essigsäure (GRAEBE).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon, Aetzkali und Jodäthyl (GRAEBE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68,5°.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon und Chloracetyl (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Dibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem (LEVY, SCHULTZ, *B*. 13, 1429).

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduction von Tetrachlorchinon (Chloranil) (STAEDELER, *A*. 69, 327). — *Darstellung.* Man vertheilt rohes (trichlorchinonhaltiges) Chloranil in Wasser, das man mit SO_2 sättigt, und lässt 12—24 Stunden stehen. Dann kocht man den völlig farblos gewordenen Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, wobei Tetrachlorhydrochinon ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt reines Trichlorhydrochinon. Dem Tetrachlorhydrochinon bleibt etwas der Trichlorverbindung beigemengt (GRAEBE, *A*. 146, 9). — Blättchen. Bräunt sich oberhalb 160°. Sublimirt, im Luftstrome erhitzt, in langen, platten Nadeln, unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Reducirt Silberlösung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Chloranil übergeführt. Giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol C_6Cl_6. — $K_2.C_6Cl_4O_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge. Die Lösung zersetzt sich [illegible]ch und scheidet nach längerem Stehen chloranilsaures Kalium $K_2.C_6Cl_2O_4$ aus (GRAEBE).

Dimethyläther $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, *B.* 11, 1035). — Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, weniger löslich in Aether. Sublimirt unzersetzt.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon, Aetzkali, Jodäthyl und Alkohol bei 130—140° (GRAEBE, *A.* 146, 19). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und Aether. Sehr beständig: löst sich unzersetzt in kalter, rauchender Salpetersäure; wird durch kochende Kalilauge nicht verändert.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Acetylchlorid (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Cloranil.

Dibenzoat $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1427).

Bromhydrochinon $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Chinon und conc. Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Aus Hydrochinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 105). — *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ in eine Lösung von Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. $CHCl_3$ langsam ein, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um (SARAUW). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und Chloroform. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Wird von Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydirt.

Dibromhydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 3 Thln. Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heifse Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in 10 Thln. Eisessig (BENEDIKT, *M.* 1, 345). Entsteht auch, neben Monobromhydrochinon, beim Erhitzen von Chinon mit conc. Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Beim Behandeln von Bromchinon mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°); aus Chinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 107). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser), Körner (aus Benzol). Schmelzp.: 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas weniger in Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Dibromchinon.

Isodibromhydrochinon $OH.C_6H_3Br.OBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Chloroformlösung von Chinon mit (1 Mol.) Brom, gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim raschen Erhitzen mit Wasser, zerlegt in HBr_3 und Bromchinon. Wandelt sich allmählich in gewöhnliches Dibromhydrochinon um.

Methyläther $C_7H_6Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.OCH_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Hydrochinonmethyläther (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Wird von Bromwasser in Dibromchinon übergeführt.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN, *B.* 11, 1036). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 142°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol und Aether.

Tribromhydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Brom, in Gegenwart von Eisessig; entsteht, neben Tetrabromhydrochinon, beim Behandeln von Dibromchinon mit conc. Bromwasserstoffsäure oder von Chinon mit (2 Mol.) Brom (in Gegenwart von Eisessig) (SARAUW, *A.* 209, 116). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung von Tetrabromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Die aus $CHCl_3$ ausgeschiedenen Krystalle sind chloroformhaltig. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in Alkohol vertheiltem, Bromanil $C_6Br_4O_2$ mit SO_2 (STENHOUSE, *A.* 91, 310) oder zweckmäfsig durch Digeriren von Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). Entsteht auch, neben wenig Tribromhydrochinon, bei der Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Tribromchinon und beim Behandeln von Hydrochinon, in eisessigsaurer Lösung, mit Brom, in der Kälte (SARAUW, *A.* 209, 122). — *Darstellung.* Man erwärmt eine eisessigsaure Lösung von Bromanil mit conc. Bromwasserstoffsäure

Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehaltigem Wasser. Hält bei 120° $^{1}/_{2}H_2O$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2038). — $Ca.C_6HN_3O_8 + 3^{1}/_{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.C_6HN_3O_8 + 2H_2O$. — $Ba.C_6HN_3O_8 + 3H_2O$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (GRIESS; STENHOUSE). — $Pb.C_6HN_3O_8.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Styphninsäure mit Bleizucker. — Hellgelber, flockiger Niederschlag (B., W.; ERDMANN). — $Mn(C_6H_2N_3O_8)_2 + 12H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + 3^{1}/_{2}H_2O$; — $Co.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + H_2O$. — $Ni.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 3H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + 4H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8(NH_4)_2 + 7H_2O$; — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 4H_2O$. — $Ag_2C_6HN_3O_8 + H_2O$. Hellgelbe, schwer lösliche Nadeln.

Styphninsäurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O_2$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 698).

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von Resorcindimethyläther in dem gleichen Volumen Salpetersäure in kalt gehaltene, conc. Schwefelsäure (HÖNIG, *B.* 11, 1042). — Blättchen. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus styphninsaurem Silber und Jodäthyl (STENHOUSE, *A.* 141, 226). — Lange Blätter, die sich am Licht rasch orangebraun färben. Schmelzp.: 120,5°. Löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol, wenig löslich in CS_2.

Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 l Wasser allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser einträgt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfließende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, fällt mit verd. Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Indophan durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (SCHREDER, *A.* 163, 298). — Kleine, metallglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure. Verpufft schwach beim Erhitzen. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk $^{3}/_{4}$ seines Stickstoffes als Ammoniak. Chloracetyl ist ohne Einwirkung. — $Na_2.C_9H_2H_4O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Schwarzbraun, krystallinisch, metallglänzend. Explodirt beim Erhitzen ziemlich heftig. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Pottasche ausgefällt. Lässt sich nicht unverändert aus heißem Wasser umkrystallisiren. — $Ba.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

Brom-a-Nitroresorcin $C_6H_4BrNO_4 = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von a-Nitroresorcin; bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Tribromresorcin (WESELSKY, *A.* 164, 7). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°. — $Ba(C_6H_3BrNO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 79°) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 898). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Dibromnitroresorcin $C_6H_3Br_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. 1. Dibrom-(v-)Nitroresorcin (OH : NO_2 : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Darstellung.* Durch Bromiren von (v-)Nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°.

2. Dibrom-a-Nitroresorcin. Der **Aethyläther** $C_2H_5O.C_6HBr_2(NO_2).OH$(OH:Br: OC_2H_5 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) entsteht beim Bromiren von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 131°) (W., B.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 69°.

Dijodnitroresorcin $C_6H_3J_2NO_4 = C_6HJ_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcin, abwechselnd, mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Goldgelbe Nadeln.

Amidoresorcin $C_6H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 164, 6). — Das freie Amidoresorcin ist sehr unbeständig. — $C_6H_7NO_2.HCl + 2H_2O$. Große schiefprismatische Krystalle. Die wässrige (conc.) Lösung giebt mit conc. Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung und dann einen fast schwarzen Niederschlag.

Diamidoresorcin $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrosoresorcin mit Zinn und Salzsäure (FITZ, *B.* 8, 633). — Das freie Diamidoresorcin färbt sich an der Luft rasch braun. Das salzsaure Salz ist wenig beständig. — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4 + ^{1}/_{2}H_2O$. Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die rasch in schmutzigbraun übergeht.

Triamidoresorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 158, 247). — Das freie Triamidoresorcin ist höchst unbeständig. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der

wässrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt Amidodiimidoresorcin. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine Prismen.

Amidodiimidoresorcin $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2)\langle^{NH}_{NH} + H_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer conc. Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin ab oder beim Durchleiten von Luft durch salzsaures Triamidoresorcin (SCHREDER, *A.* 158, 250). — Das freie Amidodiimidoresorcin wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit NH_3 erhalten. Es bildet grüne, metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° Trioxychinon $C_6H(OH)_3O_2$. — $C_6H_7N_3O_2.HCl$. Rothe Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Nitroamidoresorcin $C_6H_6N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst 50 g Dinitroresorcin in 350 ccm absolutem Alkohol, giebt 150 cc wässriges Ammoniak hinzu, erwärmt auf 70° und leitet H_2S ein, bis Alles gelöst ist. Dann lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in Wasser und fällt genau mit H_2SO_4. Das freie Nitroamidoresorcin wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 324). — Schwarzbraune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. — Das Ammoniaksalz bildet kleine, dunkelviolette Krystalle. — Das Baryumsalz ist ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $(C_6H_6N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine, bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Dinitroamidoresorcin $C_6H_5N_3O_6 = C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Styphninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BENEDIKT, HÜBL). — Kupferrothe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 190°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht in Vitriolöl und in Alkalien. Aus der Lösung in Vitriolöl wird durch Wasser freies Dinitroamidoresorcin gefällt.

Azoderivate des Resorcins: WESELSKY, *A.* 162, 273.

1. **Diazoresorcin** $C_{18}H_{10}N_2O_6 = (OH)_2.C_6H_2\langle^{N.O_2.C_6H_4}_{N.O_2.C_6H_4}$ oder $C_{18}H_{12}N_2O_6 = [(OH)_2.C_6H_2]_3.N_2$. (?) *Bildung.* Aus Resorcin und salpetriger Säure. $3C_6H_6O_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O$. Aus Resorcin und NO_2 (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). $3C_6H_6O_2 + 2NO_2 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$. — *Darstellung.* Man löst je 4 g Resorcin in 300 ccm Aether und giebt 40—45 Tropfen salpetriger Säure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25 gesättigt mit den Dämpfen aus Stärke und Salpetersäure) hinzu. Nach zweitägigem Stehen, in der Kälte, wird der Aether abgegossen (in demselben ist Nitroresorcin enthalten), die abgeschiedenen Krystalle zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen (bis das Filtrat mit NH_3 sich rein blauviolett färbt), getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelrothe, kleine Krystalle mit grünem Metallglanz. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauvioletter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den Salzen der Erden dunkelviolette Niederschläge. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Bildet mit conc. Salpetersäure eine in goldgrünen Krystallen anschiefsende Verbindung, welche durch heifses Wasser zerlegt wird. Mit conc. Salzsäure entsteht bei 100°, im Rohr, Diazoresorufin. Durch Acetylchlorid wird, bei 100°, Hexacetyldiresorufinchlorid gebildet. Conc. Salpetersäure erzeugt Tetrazoresorcin. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als NH_3.

Diäthyläther $C_{22}H_{18}N_2O_6 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_8N_2O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Diazoresorcin mit Alkohol und HCl bei 100° WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). — Sehr feine rothbraune Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Nitrodiazoresorcin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitroamidoresorcin in verd. Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 328). — Brauner, krystallinischer Niederschlag; lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Dinitrodiazoresorcin $C_6H_2N_4O_6 = C_6H(NO_2)_2(OH)\langle^{O}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man 5 g Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 ccm (mit 5 Vol. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, überschüssiges Kaliumnitrit hinzusetzt und kocht (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 327). — Die frei Säure, durch Lösen des Kaliumsalzes in Vitriolöl abgeschieden, bildet gelbe, trikline Krystalle. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie (2 Atome) Stickstoff und die Lösung hält nun Isodinitroresorcin

und Tetranitrodiresorcin. — $K.C_8HN_4O_6 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschimmer (aus verdünnter, wässriger Lösung). Krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger, Lösung oder beim Versetzen mit Alkohol wasserfrei in feinen, langen, gelben Nadeln.

Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6N_4O_{12} = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässriger Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 329). Man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Tetranitrodiresorcin und dann Isodinitroresorcin. — Glänzende Krystallkörner. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Krystallisirt unverändert aus kochender Salpetersäure. — $K_2.C_{12}H_4N_4O_{12}$. Wird durch Neutralisiren des Tetranitrodiresorcins mit K_2CO_3 in glänzenden, rothen Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung mit KOH, so erhält man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

2. **Diazoresorufin** $C_{36}H_{18}N_4O_9$. *Bildung*. Man erwärmt eine Lösung von Diazoresorcin in conc. Schwefelsäure auf 210° und gieſst sie dann in Wasser. Der Niederschlag wird aus conc. Salzsäure umkrystallisirt. $2C_{18}H_{12}N_2O_6 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 3H_2O$. — Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Die Lösung ist carmoisinroth und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Hexacetyldiazoresorufinchlorid $C_{48}H_{30}N_4Cl_6O_{15} = C_{36}H_{12}(C_2H_3O)_6N_4O_9.Cl_6$. *Bildung*. Aus Diazoresorcin und Chloracetyl bei 100°. — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in kochenden Alkalien mit Veilchenfarbe.

3. **Salzsaures Hydrodiazoresorufin** $C_{36}H_{30}N_4O_9.3HCl$. *Bildung*. Beim Behandeln von Diazoresorcin oder Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Grüne, silberglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Verliert schon im Vacuum Salzsäure. Geht beim Erwärmen im Luftstrom vollständig in Diazoresorufin über. Giebt mit Diazoresorufin eine in dunkelgrünen Nadeln krystallisirende Verbindung.

4. **Salpetersaures Tetrazoresorcin** $C_{18}H_6N_7O_{15} = C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$ (?). *Bildung*. Beim Erhitzen von Diazoresorcin mit conc. Salpetersäure. — Metallglänzende, rothe Nadeln. Löslich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit indigblauer Farbe. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure erst in salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin und dann in salzsaures Hydramidotetrazoresorufin über.

5. **Salpetersaures Tetrazoresorufin** $C_{36}H_6N_{14}O_{27} = C_{36}H_6N_8O_9(NO_3)_6$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Diazoresorufin mit conc. Salpetersäure. — Kurze, feine, dunkelrothe Nadeln (aus conc. Salpetersäure). Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $11H_2O$ in Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether mit Purpurfarbe. Verhält sich gegen Zinn und Salzsäure wie salpetersaures Tetrazoresorcin.

Hexacetyltetrazoresorufinchlorid (?) $C_{36}(C_2H_3O)_6N_{14}O_{27}.Cl_{12}$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Hexacetyldiazoresorufinchlorid mit conc. Salpetersäure. — Purpurrothe Krystallblättchen.

6. **Salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin** $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$. *Bildung*. Beim Behandein von salpetersaurem Tetrazoresorcin oder salpetersaurem Tetrazoresorufin mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, rothe, sandige Krystalle (aus absol. Alkohol). Wird von verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in Tetrazoresorcin zurück verwandelt.

7. **Salzsaures Hydramidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{48}Cl_9N_{14}O_9$. *Bildung*. Ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpetersaures Tetrazoresorcin oder Tetrazoresorufin. — Farblose, lange Nadeln. Röthet sich an der Luft. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

8. **Hydrimidotetrazoresorufin** $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$. *Bildung*. Beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydramidotetrazoresorufins. — Grüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit weinrother Farbe in conc. Salzsäure und Salpetersäure.

Resorcin- und Diazoverbindungen. **Resorcinazobenzol** (Dioxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung*. Entsteht in zwei isomere Modifikationen beim Zusammenbringen von Resorcin und Diazobenzolnitrat. Der erhaltene rothe Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei sich die α-Verbinduug, das Hauptprodukt der Reaktion, leichter auflöst (TYPKE, *B.* 10, 1577; vrgl. BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 151).

1. α-Resorcinazobenzol. Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Tribromresorcinazobenzol $C_{12}H_7Br_3N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ziemlich conc. eisessigsaure Lösung von Resorcinazobenzol (TYPKE). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Geht bei längerem Stehen mit Eisessig und Brom, schneller beim Kochen damit, in Tribromresorcin über.

2. *β*-Resorcinazobenzol. Sehr kleine, feine, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Resorcinazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Resorcin in Aetzkali mit (p- oder m-) Diazobenzolsulfonsäure und giebt, nach kurzem Stehen, Essigsäure, hinzu. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab, das man umkrystallisirt und durch starke Salzsäure zerlegt (GRIESS, *B.* 11, 2195).

1. m-Derivat. *Bildung.* Aus Resorcin und m-Diazobenzolsulfonsäure. — Feine gelbrothe Nadeln. Löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und m-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

2. p-Derivat („Tropaeolin R"). *Bildung.* Aus Resorcin und p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS). Beim Behandeln von (*α*-?) Resorcinazobenzol mit Schwefelsäure (WITT, *B.* 11, 2196). — Spitze, rhombische, rubinrothe Blättchen. Erscheint stahlblau im auffallenden Lichte. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salpetersäure. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und p-Amidobenzolsulfonsäure gespalten. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Rothgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_5)_2 + 4^1/_2H_2O$.

Resorcinazoxylolsulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und Diazoxylolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Feine gelbrothe Nadeln. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leichter in Alkohol.

Resorcin-m-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Resorcinlösung und Fällen dieser Lösung mit HCl (GRIESS, *B.* 14, 2034). — Braungelbe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Fast geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure und Amidoresorcin.

Resorcinazonaphthionsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_6(SO_3H)$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Resorcin in Natron mit Diazonaphthionsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 245). — Die freie Säure bildet dunkelbraune, metallglänzende Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Sn und HCl in Amidoresorcin und Naphthionsäure gespalten. — $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_5$. Braunes Krystallpulver.

Azofarbstoffe aus Resorcinäthyläther. 1. Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$. *Bildung.* Scheidet sich unlöslich ab, beim Eintragen von 3 ccm mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8 g Resorcinmonoäthyläther in 500 g trocknen Aethers (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893). — Bordeauxrothe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 230°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Kalilauge; schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Sublimirt unzersetzt.

2. Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcinmono- oder Diäthyläther (W., B.). Die filtrirte ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Kalilauge von den Nitroresorcinäthern befreit; beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann der Farbstoff. — Lebhaft orangerothe Krystallnadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. In absolutem Alkohol viel löslicher als der Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$.

Thioresorcin $C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418; KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 450). — Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 243°. Riecht durchdringend. — $Pb.C_6H_4S_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Resorcinrhodanid $C_6H_4(CNS)_2$. *Bildung.* Aus Thioresorcinblei und Jodcyan, in alkoholischer Lösung, bei 100° (GABRIEL, *B.* 10, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in kalter conc. Schwefelsäure; wird beim Erhitzen mit dieser Säure zersetzt.

Nitroresorcinrhodanid $C_6H_3(NO_2)(CNS)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resor-

cinrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (GABRIEL). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder CS_2, besser in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Phenylen-m-Disulfacetsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Thioresorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 127°.

Schwefelsäurederivate des Resorcins.

1. **Resorcinsulfonsäure** $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) resorcindisulfonsaurem Kalium mit (4 Thln.) Aetzkali, bis zum Eintritt einer starken Wasserstoffentwickelung (H. FISCHER, *M.* 2, 337). Man neutralisirt die Schmelze mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssigen Baryt aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystalle. Wird nicht gefällt durch Baryum- oder Bleiacetat.

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Guajakol in Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Das Kaliumsalz der einen Säure ist in Alkohol von 96% unlöslich, aus Alkohol von 60% krystallisirt es in Prismen. Es entspricht der Formel $K.C_7H_7SO_5$ und giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Das Kaliumsalz der anderen Säure ist amorph, leicht löslich in Alkohol.

2. **Resorcinschwefelsäure** $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4(SO_4H)$. *Darstellung.* Man schüttelt 6 Stunden lang eine Lösung von 20 Thln. Resorcin und 20 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser mit 45 Thln. gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und giebt das doppelte Volumen Alkohol (von 90 %) hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) fügt man das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu und erhält dadurch einen Niederschlag von dischwefelsaurem Salze. Das Filtrat enthält das resorcinschwefelsaure Salz. Es wird mit H_2SO_4 annähernd neutralisirt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — $K.C_6H_5SO_5$. Trikline Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wenig beständig. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon beim Stehen.

Resorcinmethylätherschwefelsaures Kalium $(CH_3O).C_6H_4.SO_4K$. *Darstellung.* Man trägt in eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 2,25 Thln. KOH und wenig Wasser allmählich 5,2 Thle. $K_2S_2O_7$ ein und fällt die Lösung erst mit Alkohol und hierauf mit Aether (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364; TIEMANN, KOPPE *B.* 14, 2019). — Feine Blättchen, löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Ist in alkalischer Lösung beständig; wird von Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmethyläther zerlegt.

3. **Resorcindischwefelsäure** $C_6H_6S_2O_8 = C_6H_4(SO_4H)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Resorcinschwefelsäure (BAUMANN). — $K_2.C_6H_4S_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht zersetzt, durch Salzsäure wird aber, in der Hitze, vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure bewirkt. Geht beim Erhitzen auf 160° in Resorcinsulfonsäuresalz über. — $Ba.C_6H_4S_2O_8$. Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt.

4. **Resorcindisulfonsäure** $C_6H_6S_2O_8 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Aus Resorcin und H_2SO_4 (PICCARD, HUMBERT, *B.* 9, 1480). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Resorcin in 2 Thle. eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid ein, verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ (TEDESCHI, *B.* 12, 1267). — Man zerreibt 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Vitriolöl, bringt die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse auf poröse Thonplatten und bindet dann die freie Säure an Baryt (H. FISCHER, *M.* 2, 331). — Zerfliefsliche Krystallmasse; zersetzt sich schon bei 100° (T.). Leicht löslich in Wasser nnd Alkohol, unlöslich in Aether; fast unlöslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Brom bewirkt schon, in der Kälte, Spaltung in H_2SO_4 und Tribromresorcin. Giebt beim Schmelzen mit Kali (oder Natron) (T.) erst Resorcinmonosulfonsäure (FISCHER) und dann Phloroglucin (TEDESCHI). Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure, so scheiden sich dunkelviolette Nadeln eines stickstoffhaltigen Sulfonsäuresalzes aus. Durch Behandeln desselben mit Alkohol und conc. Salzsäure erhält man gelbe Schuppen eines anderen Sulfonsäuresalzes (FISCHER).

Salze: FISCHER; TEDESCHI. — $Na_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (F.). — $K_2.\bar{A}_2 + H_2O$. Breite, monokline Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). Krystallisirt in der Kälte mit $4H_2O$ (F.). — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Wird durch Versetzen des Monobaryumsalzes mit Baryt in atlasglänzenden Nadeln gefällt. Unlöslich in Wasser. Hält $5H_2O$ (PICCARD, HUMBERT). — $Pb_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Schuppen, unlöslich in Wasser (F.). — $Cu.C_6H_4S_2O_8 + 10H_2O$. Blaugrüne, trikline Krystalle (F.).

Isoresorcindisulfonsäure. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Zinn und Salzsäure in Diamidobenzoldisulfonsäure übergeführt und letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Resorcintrisulfonsäure $(OH)_2.C_6H(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* 10, 182). — Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Das basische Calciumsalz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — $Ba_3.(C_6H_3S_3O_{11})_2 + 3^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Das Bleisalz löst sich in Essigsäure.

Dichlorresorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6HCl_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen des Anhydrids in Kaliumcarbonat und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (und Alkohol) (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 334). — Pulver. Geht beim Behandeln mit $SO_2.Cl_2$ in das Anhydrid über. — $Ba(C_6H_3Cl_2SO_5)_2$. Unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 = (OH)_2.C_6HCl_2.SO_2.O.SO_2.C_6HCl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Dichlorresorcin in 4 Thle. Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ (REINHARD). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, dabei in Dichlorresorcinsulfonsäure übergehend.

Jodresorcinsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_2J.(SO_3H)$. *Darstellung.* Aus resorcinsulfonsaurem Kalium und Jod, wie Jodresorcindisulfonsäure (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_4JSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

Jodresorcindisulfonsäure $(OH)_2.C_6HJ(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man verreibt 30 g resorcindisulfonsaures Kalium mit 33 g Jod, giebt 200—300 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten Weingeist hinzu und digerirt 6 Stunden lang bei 100°. Dann entfernt man das freie Jod durch Aetheralkohol und krystallisirt das zurückbleibende Kaliumsalz aus Wasser um (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_3JS_2O_8$. Lange Nadeln.

Phenanthrensulfeïnresorcin $C_{26}H_{16}S_2O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Phenanthrendisulfonsäure mit (2 Mol.) Resorcin erst auf 100° und dann auf 200° (E. FISCHER, *B.* 13, 317). $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{16}S_2O_7 + 3H_2O$. — Rothbraunes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, mit goldgelber Farbe; löslicher in Alkohol. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln entfärbt. Nimmt sehr leicht Brom auf.

Resorcin und Oxalsäure. 1. **Resorcinoxaleïn** $C_{20}H_{14}O_7 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C[C_6H_3(OH)_2]_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure, im Rohr auf 200°. Das Produkt wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563). — Feines, rothes, äufserst hygroskopisches Pulver. Löslich in Alkohol und in Eisessig. Verliert bei 100° Wasser, geht aber erst bei 150° völlig in das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6$ über. Leicht löslich in Alkalien; die concentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung zeigen die Lösungen eine intensiv moosgrüne Fluorescenz. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Phenol und Benzol gebildet. Wird von Zinkstaub, in alkalischer oder essigsaurer Lösung, in einen farblosen Körper übergeführt, der an der Luft rasch wieder in Resorcinoxaleïn übergeht. Mit überschüssigem Brom entsteht Pentabromresorcinoxaleïn. Conc. Salpetersäure erzeugt zunächst Tetranitroresorcinoxaleïn; mit überschüssiger Säure erhält man Trinitroresorcin und Oxalsäure. Resorcinoxaleïn löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Erwärmt man die Lösung aber auf 110°, so entsteht Resorcinoxaleïntrisulfonsäure.

Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcinoxaleïn auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger löslich als Resorcinoxaleïn; kaum löslich in Aether. Beim Behandeln von Resorcinoxaleïn mit Säuren, Brom u. s. w. entstehen immer Derivate des Anhydrids.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid (Cl.). — Gelbroth.

Triacetat $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid auf 150°. — Farblos.

Pentabromresorcinoxaleïn $C_{20}H_7Br_5O_6$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen einer Lösung von Resorcinoxaleïn in CS_2 mit Brom (CLAUS). — Dunkelrothes Pulver. Schmilzt nicht bei 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoholische Lösung des

Körpers giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Niederschlag $Ba(C_{20}H_6Br_5O_6)_2$, der beim Behandeln mit CO_2 die Hälfte des Baryts verliert.

Tetranitroresorcinoxaleïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcinoxaleïn mit rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Dunkelroth. Verpufft oberhalb 200°, ohne schmelzen. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether; ist nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Resorcinoxaleïn mit Vitriolöl auf 100° (CLAUS). — Dunkelrother Syrup, der erst bei sehr langem Siehen äuſserst zerflieſsliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_3(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ als rothes Krystallpulver erhalten. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein dunkelrothes, unlösliches Pulver (basisches Salz?). — $Pb_3(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Dunkelrother Niederschlag, durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker erhalten. — $Pb_4.C_{20}H_6S_3O_{16}$.

2. **Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) krystallisirter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge Schwefelsäure auf 120° entstehen 2 isomere Körper $C_{14}H_8O_5$, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in heiſsem Alkohol getrennt werden können (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184). Vielleicht ist einer dieser Körper identisch mit Resaurin (s. Ketone $C_nH_{2n-24}O$).

α-Verbindung. Der in Alkohol schwerer lösliche Körper $C_{14}H_8O_5$ ist hellgelb, amorph, sehr leicht löslich in Kalilauge. Diese Lösung ist gelbroth und zeigt eine grüne Fluorescenz.

β-Verbindung. Dunkelbraun. Die Lösung in Kali ist braun und fluorescirt nicht.

Resorcin und Citronensäure. **Resocyanin** $C_{21}H_{18}O_6 + xH_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen eines Gemenges von 60 g (bei 150° getrockneter) Citronensäure, 60 g Resorcin und 150 g Vitriolöl auf 180° (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; vrgl. FRAUDE, *B.* 14, 2558). $C_6H_8O_7 + 3C_6H_6O_2 = C_{21}H_{18}O_6 + 3CO + 4H_2O$. Man lässt das Produkt einige Zeit mit Wasser stehen, kocht dann das Ungelöste mit Salzsäure (von 3—5%) aus und krystallisirt die aus der Salzsäure sich abscheidende Verbindung wiederholt aus heiſsem Wasser um. — Gelbliche Nadeln. Verliert das Krystallwasser schon an der Luft. Schmelzp.: 185°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heiſsem, wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Alkalien; die Lösung ist farblos und fluorescirt blau.

Diacetat $C_{25}H_{22}O_8 = C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resocyanin mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 150°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien.

Hexabromresocyanin $C_{21}H_{12}Br_6O_6$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Resocyaninlösung mit überschüssigem Bromwasser (WITTENBERG). — Schwach rosarothe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3. p-**Dioxybenzol** (Hydrochinon). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Diazoanisolsulfat $C_6H_4(OCH_3)N_2.HSO_4$ mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1010); beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Wasser, welchem 10—15% conc. Schwefelsäure zugesetzt worden ist (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin. $C_6H_4(NO)(OH) + NH_3O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + H_2O$ (HEPP, *B.* 10, 1654). Beim Schmelzen von p-Jodphenol mit Kali (KÖRNER, *Z.* 1866, 662 und 731). Bei der trocknen Destillation der Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 152), Oxysalicylsäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE, *B.* 7, 1441; RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 788), Gentisinsäure $C_7H_6O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 175, 67). Bei der Reduktion von Chinon (WÖHLER); beim Behandeln von Arbutin mit Emulsin (KAWALIER, *A.* 84, 358) oder mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 107, 229). Bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Phenol, einem Hunde auf die Haut gepinselt, geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure über (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 156). Hydrochinon entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ (HERRMANN, *B.* 10, 110) und bei der Destillation bernsteinsaurer Salze (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207). — *Darstellung.* In eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser trägt man, in kleinen Antheilen, 2½ Thle. gepulvertes Kaliumdichromat ein. Hierauf fügt man Alkalisulfit hinzu, filtrirt und schüttelt mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 10, 2005; 11, 1104). Zur Reinigung kocht man das Hydrochinon mit Wasser und Thierkohle, unter Zusatz von etwas Thierkohle (EKSTRAND, *B.* 11, 713).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 566). Aus wässriger Lösung krystallisirt die **stabile** Form in langen, hexagonalen Prismen (GROTH, *B.* 3, 450). Die

labile Form wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Schmelzp.: 169° (HLASIWETZ, *A.* 175, 68; 177, 336). Spec. Gew. = 1,326 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt schwach süfslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15° 5,85 Thle. und bei 28,5° 9,45 Thle. Hydrochinon. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol. Verändert sich nicht bei der Destillation (BARTH, *A.* 159, 238). Zerfällt beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr in Wasserstoff und Chinon $C_6H_4O_2$ (HESSE, *A.* 114, 297). Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat u. s. w.) sehr leicht in Chinon übergeführt (WÖHLER). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung entsteht Nitranilsäure $C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$ (s. Chinon). Chinon reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Alkalische Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft. Bleibt beim Schmelzen mit Aetzkali unverändert (WÖLZ, *A.* 168, 91). Giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Verbindet sich direkt mit H_2S und mit SO_2. — Verhalten des Hydrochinons: HESSE, *A.* 200, 241.

$C_6H_6O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in einer mäfsig concentrirten, warmen Bleizuckerlösung (WÖHLER, *A.* 69, 299). — Schiefe, rhombische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 69, 297). 1. Rhomboëdrisches Sulfhydrat $3C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung. — Geruchlose Rhomboëder. Entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser den Geruch nach H_2S und zersetzt sich beim Kochen damit rasch in H_2S und Hydrochinon.

2. Prismatisches Sulfhydrat $4C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von von H_2S in eine 40° warme, gesättigte Hydrochinonlösung. — Sehr lange Prismen.

Die bei der Einwirkung von H_2S auf Chinon (s. dieses) entstehenden schwefelhaltigen Körper sind vielleicht ebenfalls Derivate des Hydrochinons.

Verbindung mit schwefliger Säure $3C_6H_6O_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung (CLEMM, *A.* 110, 357, vrgl. HESSE, *A.* 114, 300). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Kochen von Arbutin mit verd. Schwefelsäure; entsteht neben dem Dimethyläther beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 338). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Hydrochinon mit 1 Thl. Aetzkali, 3 Thln. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 110—115° (HESSE, *A.* 200, 254). — Rhombische Blätter, oder auch prismatische Tafeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 243°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Dimethyläther). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon). Löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid kein grünes Chinhydron. Reducirt Silberlösung beim Erhitzen.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man kocht 78 Thle. Hydrochinon mit 93 g KOH und 234 g CH_3J (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 252). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 55—56° (HLASIWETZ, HABERMANN). Verhält sich gegen Eisenchlorid und Silbernitrat wie der Monomethyläther.

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem p-Diazophenetolsulfat $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$ mit verdünnter Schwefelsäure (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 462). Aus Hydrochinon, KOH und C_2H_5J (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501). — Breite, sehr dünne, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°; Siedep.: 246—247° (H.). Merklich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin, Aetzkali und Jodäthyl (RAKOWSKI, *N. Handwörterb. d. Chemie.* 2, 560). — Grofse, dünne Blättchen. Schmelzp.: 72°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Hydrochinonäther (?) $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4.OH)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Phenol (ÉTARD, *Bl.* 28, 276). — Amorphes, weisses Pulver. Erweicht unterhalb 100°. Geht bei der Oxydation in Chinon über.

Diaçetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid (RAKOWSKI, *N. Handw.*, 2, 560; HESSE, *A.* 200, 244) oder Chloracetyl (NIETZKI, *B.* 11, 470). Beim Kochen von 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 128). — Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 123—124° (R.); 121° (SARAUW). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Alkohol und heifsem Wasser. Sublimirt in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

Dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_3H_5O_2)_2$. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Aceton (HESSE, *A.* 200, 246).

Dicarbonäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Hydrochinon mit festem Kali und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 697). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren und Alkalien in der Wärme nicht angegriffen.

Dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 199° (DÖBNER, WOLFF, *B.* 12, 661). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Chinon $C_6H_4O_2$ mit conc. Salzsäure (WÖHLER, *A.* 51, 155). Aus Chlorchinon und schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 307). — Prismen. Sublimirt nicht unzersetzt. Schmelzp.: 98° (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1427). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Phtalsäureanhydrid auf 150° ein gechlortes Chinizarin.

Diacetat $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° (LEVY, SCHULTZ).

Dibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$, Benzol (L., SCH.).

Dichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorchinon (Schmelzp.: 150°) mit wässriger schwefliger Säure (STAEDELER, *A.* 69, 312). Aus Chlorchinon und HCl (LEVY, SCHULTZ). — Sehr lange Nadeln oder kurze dicke Säulen. Schmelzp.: 164°; 172° (KRAFFT, *B.* 10, 800). Sublimirbar. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Ein isomeres Dichlorhydrochinon (OH : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Dichlorchinon (Schmelzp.: 120°) aus Trichlorphenol (FAUST, *A. Spl.* 6, 154). Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in schwach gelblichen Blättchen und schmilzt bei 157—158°.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B.* 11, 1034) Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Sublimirbar. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol oder Aether.

Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$(OH : Cl : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure (STAEDELER, *A.* 69, 321; GRAEBE, *A.* 146, 25; STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 214). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumchlorat und conc. Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B.* 10, 797; CARIUS, 142, 129). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 134° (G.). Löslich in 160 Thln. Wasser von 15° (STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt in Blättchen. Geht durch Oxydation leicht in Trichlorchinon über. Alkalische Lösungen bräunen sich an der Luft; bei längerem Stehen (mit Kalilauge) entsteht Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht kein gechlortes Chinizarin. Natriumamalgam wirkt nur sehr schwer ein. Mit PCl_5 entstehen C_6HCl_5 und C_6Cl_6 (G.) — $Pb.C_6HCl_3O_2$. Niederschlag, löslich in Essigsäure (GRAEBE).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon, Aetzkali und Jodäthyl (GRAEBE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68,5°.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon und Chloracetyl (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Dibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heifsem (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1429).

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduction von Tetrachlorchinon (Chloranil) (STAEDELER, *A.* 69, 327). — *Darstellung.* Man vertheilt rohes (trichlorchinonhaltiges) Chloranil in Wasser, das man mit SO_2 sättigt, und lässt 12—24 Stunden stehen. Dann kocht man den völlig farblos gewordenen Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, wobei Tetrachlorhydrochinon ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt reines Trichlorhydrochinon. Dem Tetrachlorhydrochinon bleibt etwas der Trichlorverbindung beigemengt (GRAEBE, *A.* 146, 9). — Blättchen. Bräunt sich oberhalb 160°. Sublimirt, im Luftstrome erhitzt, in langen, platten Nadeln, unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Reducirt Silberlösung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Chloranil übergeführt. Giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol C_6Cl_6. — $K_2.C_6Cl_4O_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge. Die Lösung zersetzt sich rasch und scheidet nach längerem Stehen chloranilsaures Kalium $K_2.C_6Cl_2O_4$ aus (GRAEBE).

Dimethyläther $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, *B.* 11, 1035). — Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, weniger löslich in Aether. Sublimirt unzersetzt.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon, Aetzkali, Jodäthyl und Alkohol bei 130—140° (GRAEBE, *A.* 146, 19). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und Aether. Sehr beständig: löst sich unzersetzt in kalter, rauchender Salpetersäure; wird durch kochende Kalilauge nicht verändert.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Acetylchlorid (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Cloranil.

Dibenzoat $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1427).

Bromhydrochinon $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Chinon und conc. Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Aus Hydrochinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 105). — *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ in eine Lösung von Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. $CHCl_3$ langsam ein, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um (SARAUW). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und Chloroform. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Wird von Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydirt.

Dibromhydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 3 Thln. Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heifse Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in 10 Thln. Eisessig (BENEDIKT, *M.* 1, 345). Entsteht auch, neben Monobromhydrochinon, beim Erhitzen von Chinon mit conc. Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Beim Behandeln von Bromchinon mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°); aus Chinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 107). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser), Körner (aus Benzol). Schmelzp.: 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas weniger in Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Dibromchinon.

Isodibromhydrochinon $OH.C_6H_3Br.OBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Chloroformlösung von Chinon mit (1 Mol.) Brom, gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim raschen Erhitzen mit Wasser, zerlegt in HBr_3 und Bromchinon. Wandelt sich allmählich in gewöhnliches Dibromhydrochinon um.

Methyläther $C_7H_6Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.OCH_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Hydrochinonmethyläther (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Wird von Bromwasser in Dibromchinon übergeführt.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN, *B.* 11, 1036). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 142°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol und Aether.

Tribromhydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Brom, in Gegenwart von Eisessig; entsteht, neben Tetrabromhydrochinon, beim Behandeln von Dibromchinon mit conc. Bromwasserstoffsäure oder von Chinon mit (2 Mol.) Brom (in Gegenwart von Eisessig) (SARAUW, *A.* 209, 116). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung von Tetrabromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Die aus $CHCl_3$ ausgeschiedenen Krystalle sind chloroformhaltig. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in Alkohol vertheiltem, Bromanil $C_6Br_4O_2$ mit SO_2 (STENHOUSE, *A.* 91, 310) oder zweckmäfsig durch Digeriren von Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). Entsteht auch, neben wenig Tribromhydrochinon, bei der Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Tribromchinon und beim Behandeln von Hydrochinon, in eisessigsaurer Lösung, mit Brom, in der Kälte (SARAUW, *A.* 209, 122). — *Darstellung.* Man erwärmt eine eisessigsaure Lösung von Bromanil mit conc. Bromwasserstoffsäure

(SARAUW). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (SARAUW). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Bromanil oxydirt.

Dichlordibromhydrochinon $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dichlordibromchinon und Zinnchlorür (KRAUSE, *B.* 12, 54). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Trichlorbromhydrochinon $C_6BrCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Trichlorbromchinon mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). — Lange Prismen. Sehr löslich in Alkohol.

Nitrohydrochinon $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$.

Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2)(OCH_3)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hydrochinonmethyläther mit rother Salpetersäure, in ätherischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 369). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dimethyläther $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man übergiefst Hydrochinondimethyläther mit Wasser von 40—50°, fügt $^1/_{10}$—$^1/_8$ Vol. gewöhnliche Salpetersäure hinzu und schüttelt (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Hydrochinondimethyläther in 4—5 Thln. Eisessig allmählich mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 253). — Goldgelbe Nadeln (aus 50procentigem Weingeist). Schmelzp.: 71,5° (M.). Sublimirt in mikroskopischen Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Weingeist (von 50%). Chlor wirkt auf eine 50° warme, eisessigsaure Lösung des Aethers ein und liefert Krystalle von Trichlornitrohydrochinondimethyläther (?).

Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydrochinondiäthyläther in 4—5 Thln. Eisessig und setzt allmählich ein gleiches Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) hinzu (NIETZKI, *B.* 12, 39). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 49°.

Dipropionat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O_2)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Hydrochinondipropionat in rauchender Salpetersäure (HESSE, *A.* 200, 247). — Blassgelbe Blätter (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Natronlauge roth.

Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. 1. Gewöhnliches Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroarbutin mit verd. Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 293). Beim Auflösen von Dinitrohydrochinondiacetat in kalter verdünnter Natronlauge (NIETZKI, *B.* 11, 470). — Goldglänzende, flache Nadeln oder Blättchen. Schmilzt unter Bräunung bei 135—136°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist tief veilchenfarbig. Die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen, unter Ammoniakverlust, purpurroth und hinterlässt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle. Färbt die Haut intensiv carminroth. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Feine, schwarze Nadeln. In Wasser äufserst schwer löslich.

Methyläther $C_7H_6N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)$. *Darstellung.* Wie bei Mononitrohydrochinonmethyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). Bleibt bei der Destillation des Produktes mit Wasser, weil nicht flüchtig, zurück. — Trübgrünliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 102°. Das Kaliumsalz bildet lange, lebhaft grünglänzende Nadeln.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondiäthyläther mit conc. Salpetersäure entstehen zwei Dinitroäther, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol auszeichnen (NIETZKI, *B.* 11, 1448; 12, 41).

α-Diäthyläther. Citronengelbe Blättchen. Schmelzp.: 176°. In Alkohol schwerer löslich als der β-Aether.

β-Diäthyläther. Schmelzp.: 130°.

Diacetat $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinondiacetat in kalter, rauchender Salpetersäure (NIETZKI, *B.* 11, 470). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; 94° (HESSE, *A.* 200, 245). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol. Wird schon durch kalte, verdünnte Natronlauge verseift.

2. Isodinitrohydrochinon. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Phenylendiamin mit Natronlauge (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1532). — Gelb, undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze sind meist leicht löslich.

Trinitrohydrochinon $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure (HABERMANN, *B.* 11, 1038). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem (von 80%).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie der Methyläther. Beide isomeren Dinitrohydrochinonäthyläther gehen beim Nitriren in denselben Trinitrohydrochinondiäthyläther über (NIETZKI, *B.* 11, 1448). — Lange, hell strohgelbe Nadeln Schmelzp.: 133°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 120°, in die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_5 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$ (?) über, die aus Eisessig in zinnoberrothen Blättchen krystallisirt, bei etwa 245° schmilzt und in Alkohol fast unlöslich ist. Kocht man den Körper $C_8H_{10}N_4O_5$ mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren ein Körper $C_8H_8N_2O_7 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(OH)_2$ (?) gefällt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden Nadeln und schmilzt bei 143° unter schwacher Verpuffung. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

Amidohydrochinon $NH_2.C_6H_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{11}NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3(NH_2)$. *Bildung.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinondimethyläther (MAGATTI, *B.* 14, 71; MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 254). — Grünliche, atlasglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81° (MÜHLHÄUSER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (MAGATTI). Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in heifsem und in Alkokol. Liefert mit salpetriger Säure Pyrogalloldimethyläther (?). — $C_8H_{11}NO_2$. HCl. Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (MÜHLHÄUSER).

Aethyläther $C_8H_{11}NO_2 = (C_2H_5O).C_6H_3(NH_2)(OH)$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinonäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). — $C_8H_{11}NO_2$.HCl. Grofse, compakte Krystalle.

Diamidohydrochinon $(OH)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{12}N_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 8-tägigem Digeriren einer eisessigsauren Lösung von Dinitrohydrochinondimethyläther mit Zinn und Salzsäure bei 40° (KARIOF, *B.* 13, 1676). — Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die bei 169° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Längere Zeit bei 100° getrocknet, entspricht es der Formel $C_8H_{12}N_2O_2$.HCl.

Azoderivate des Hydrochinons. 1. **Azohydrochinonäthyläther** $C_{20}H_{26}N_2O_4 = (OC_2H_5)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrohydrochinondiäthyläther mit alkoholischem Kali und Zinkstaub, neben einem farblosen Hydrazoderivat, das aber an der Luft rasch in die Azoverbindung übergeht. Erwärmt man das Gemenge von Azo- und Hydrazoverbindung mit verdünnter Salzsäure, so geht die Hydrazoverbindung in Lösung, weil sie sich in eine isomere Base $C_{20}H_{28}N_2O_4$ umwandelt (ganz ebenso wie Hydrazobenzol in Benzidin übergeht) (NIETZKI, *B.* 12, 39). — Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Destillirt grösstentheils unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, äufserst leicht in Aether und Benzol. Löst sich in conc. Salz- oder Schwefelsäure mit tief violetter Farbe.

2. **Base** $C_{20}H_{28}N_2O_4 = \frac{(NH_2)}{(OC_2H_5)_2}\rangle C_6H_2.C_6H_2\langle\frac{NH_2}{(OC_2H_5)_2}$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Hydrazoverbindung (aus Dinitrohydrochinondiäthyläther) (s. Azohydrochinonäthyläther) mit Salzsäure (NIETZKI). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Die wässerige Lösung giebt mit Oxydationsmitteln einen dunkelbraunen Niederschlag. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.(HCl)_2$. Sehr dünne Nadeln. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.(HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

3. **Verbindung** $C_{10}H_{13}N_3O_2$. *Bildung.* β-Dinitrohydrochinondiäthyläther wird in das Diamidoderivat übergeführt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt. $C_6H_2(NH_2)_2(OC_2H_5)_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O_2 + 2H_2O$ (NIETZKI, *B.* 12, 41). — Breite Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und in Eisessig. Kaum basisch. Löst sich sehr leicht in Alkalien.

Thiohydrochinon $C_6H_6S = C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus p-Benzoldisulfonsäurechlorid mit Zinn- und Salzsäure (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 450). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 98°. Oxydirt sich allmählich an der Luft. — Die Bleiverbindung ist ein orangerother Niederschlag.

Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_6SO_5$ = $OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von Hydrochinonkalium mit Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entsteht das Salz $OH.C_6H_4.SO_4K$. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln (BAUMANN, *B.* 11, 1913).

Dihydrochinonsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_9$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 110, 201). — $Ba(C_{12}H_{15}SO_9)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol. Reducirt Silberlösung.

Dihydrochinondisulfonsäure $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$. *Bildung.* Man bringt fein geriebenes Hydrochinon und Schwefelsäureanhydrid unter eine Glasglocke (HESSE, *A.* 114, 301). — Krystallisirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Reducirt Silberlösung. — $K.C_{12}H_{13}S_2O_{11}$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol. Reagirt neutral. — Das Barym- und Bleisalz sind in Wasser löslich.

Trichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_5$ = $(OH)_2C_6Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht, neben euthiochronsaurem Kalium, beim Auflösen von Trichlorchinon in einer erwärmten Lösung von Kaliumsulfit. Beim Erkalten scheidet sich das trichlorhydrochinonsaure Salz zunächst aus (GRAEBE, *A.* 146, 55). — Zerfließliche lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. — $K.C_6H_2Cl_3SO_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. In heißem Wasser sehr löslich, etwas weniger in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Reducirt Silberlösung. Geht bei längerem Stehen mit Aetzkali, an der Luft, in Chlordioxychinonsulfonsäuresalz $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2$ über.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6H_3ClSO_7 = (OH)_2C_6Cl(SO_3H)O_2$. *Bildung* des Kaliumsalzes s. Trichlorhydrochinonsulfonsäure (GRAEBE). — $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. Sehr löslich in Wasser, weniger in alkalischer Flüssigkeit, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Chlorcalcium einen in Wasser unlöslichen, rothvioletten Niederschlag. Fügt man zu einer conc. Lösung des Kaliumsalzes Salzsäure, so scheidet sich das saure Kaliumsalz $C_6Cl(OH)_2(SO_3K)O_2$ in gelben Blättchen aus. Dasselbe ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem, reagirt stark sauer und ist (bei 120° getrocknet) wasserfrei. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus beiden Kaliumsalzen ein farbloses Salz $[C_6Cl(OH)_4.SO_3K ?]$, das durch Oxydation wieder in das saure Salz der Chlordioxchinonsulfonsäure übergeht.

Hydrochinondisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. 1. α-Säure. *Bildung.* Beim Uebergießen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 110, 195). $C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = C_6H_6S_2O_8 + CO + 3H_2O$. — Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zweibasische Säure. Bildet nur neutrale Salze. Die in Wasser löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und reduciren Silberlösung. Beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure entsteht Chinizarin $C_{14}H_8O_4$ (BAEYER, CARO, *B.* 7, 973). — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker. — Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure.

2. β-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium mit Wasser auf auf 130—140°. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 3H_2O = C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 3KHSO_4$ (GRAEBE, *A.* 146, 43). — Dicke Tafeln. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Giebt beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure Chinizarin. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 4H_2O$. Säulen. Sehr löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem. Wird von $BaCl_2$ nicht gefällt, giebt aber mit Bleizucker einen in Wasser unlöslichen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. — Das Calciumsalz ist in Wasser äußerst leicht löslich.

Hydrochinondimethylätherdisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_8$ = $(CH_3O)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Hydrochinondimethyläther mit überschüssigem Vitriolöl auf 125° (KARIOF, *B.* 13, 1673). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfließt an der Luft. Die Salze werden durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_8H_8S_2O_8$ (bei 100° im Vacuum getrocknet). Große Prismen. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100° im Vacuum getrocknet). Große Tafeln. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100° im Vacuum getrocknet). Amorph. — $Zn.\bar{A}$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln. — Das Bleisalz ist ein amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Dichlorhydrochinondisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_8 = (OH)_2C_6Cl_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit (HESSE, *A.* 114, 324; GREIFF, *J.* 1863, 392). $C_6Cl_4O_2 + 3KHSO_3 + H_2O = C_6H_2Cl_2S_2O_8.K_2 + 2HCl + HKSO_4$. — Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen. Die Säure und ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Beim Kochen mit Alkalien nehmen die Salze Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in euthiochronsaure Salze über. $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2KHO + O = C_6S_2O_{10}K_4 + 2HCl + H_2O$ (GRAEBE, *A.* 146, 40).

Salze: HESSE. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Blättchen und Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Schuppen oder rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Baryumsalz ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und fast unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6Cl_2S_2O_8 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Blassgelber, amorpher Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure.

Thiochronsäure $C_6H_6S_5O_{17} = OH.C_6(SO_4H)(SO_3H)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloranil in eine concentrirte Lösung von Kaliumdisulfit (HESSE, *A.* 114, 313), oder zweckmäfsiger in Kaliumsulfit (GRAEBE, *A.* 146, 40), weil dann weniger Dichlorhydrochinonsulfonsäuresalz daneben entsteht. $C_6Cl_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4$ $4KCl + KHO$. Man trennt beide Salze durch Schlämmen, da das thiochronsaure Salz viel schwerer als das Dichlorhydrochinonsalz ist, krystallisirt aus Wasser um und kocht mit Alkohol aus. — $C_6HS_5O_{17}.K_5 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130° $3H_2O$. Wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140°, beim Kochen mit Salzsäure oder mit Zinkstaub und beim Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure in Hydrochinondisulfonsäuresalz über. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entsteht euthiochronsaures Alkali. Beim Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ entsteht ein gelber Niederschlag eines basischen Salzes, das sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Euthiochronsäure (Dioxychinondisulfonsäure) $C_6H_4S_2O_{10}=(OH)_2.C_6(SO_3H)_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von thiochronsaurem oder dichlorhydrochinondisulfonsaurem Kalium mit Kalilauge. I. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 2KHO = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 3KHSO_4$. — II. $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2KHO + O = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 2HCl + H_2O$ (HESSE, *A.* 114, 318; GREIFF, *J.* 1863, 392; GRAEBE, *A.* 146, 46). — Lange, gelbe, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GRAEBE), kaum löslich in Aether (HESSE). — $Na_4.C_6S_2O_{10} + H_2O$ (bei 150°). *Bildung.* Durch Kochen von thiochronsaurem Kalium mit Natronlauge (GREIFF). — $K_4.C_6S_2O_{10} + 2H_2O$. Citronengelbe, mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Aetzkali fällbar. Unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130—170° $1H_2O$. Wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Ca-, Ba- und Pb-Salzen gelbe Niederschläge. — $C_6(OH)(OK)(SO_3K)_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Tetrakaliumsalzes mit wenig Salz-, Essig- oder Salpetersäure (HESSE). — Kleine, orangerothe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba_2.C_6S_2O_{10} + 4H_2O$. Ochergelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. — $Ag_4.C_6S_2O_{10}$. Amorpher, ochergelber Niederschlag.

Hydroeuthiochronsäure $C_6H_6S_2O_{10} = (OH)_4C_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von euthiochronsaurem Kalium mit Zinn und Salzsäure entsteht hydroeuthiochronsaures Kalium (GRAEBE, *A.* 146, 50). — $Na_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. — $K_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. Die Lösungen werden an der Luft rasch roth, indem saure Salze der Euthiochronsäure entstehen. Bei Gegenwart von Alkalien entstehen neutrale euthiochronsaure Salze. Wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung augenblicklich.

Oxyphenolderivate unbekannter Constitution.

Bromdinitrooxyphenol $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromdinitrophenylendiamin mit Kalilauge (KÖRNER, *J.* 1875, 354). — Grofse, chromgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Aether. Starke Säure. — Das Monokaliumsalz bildet lange, citronengelbe Nadeln; das Dikaliumsalz hell pomeranzengelbe Nadeln.

Dioxybenzolsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_3(SO_3H) + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali auf 240° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Nadeln (aus Wasser). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Ist bei 100° wasserfrei; schmilzt bei 280°. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Leicht lösliche, rhombische Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 27H_2O$. Grofse Prismen; verliert bei 100° $16H_2O$ und weitere $6H_2O$ bei 190°. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, dünne Blättchen; leicht löslich. Verliert bei 120° $6H_2O$.

Chloramidodithiophenol $C_6H_6ClNS_2 = C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2(SH : SH : Cl : NH_2 = 1:2:3:5)$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1436). — Das salzsaure Salz bildet fleischfarbene Krystallwarzen. Es reagirt nicht mit Ameisensäure, enthält daher wohl keine SH-Gruppe neben der Amidogruppe gelagert.

2. Phenole $C_7H_8O_2$.

1. **Homobrenzkatechin** $CH_3.C_6H_3(OH)_2(CH_3 : OH : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kreosol $CH_3.C_6H_3(OCH_3)(OH)$ mit Jodwasserstoffsäure (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525). Bei der trockenen Destillation von α-Homoprotokatechusäure $CH_3.C_6H_2(OH)_2(CO_2H)$

(TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 210). — Syrup. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Ammoniak oder Soda in Rothviolett übergeht.

Methyläther (Kreosol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH(CH_3:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Buchenholzes (daher im Buchenholzkreosot) und des Guajakharzes (HLASIWETZ, *A.* 106, 339). Beim Glühen von α-Homovanillinsäure $(OH).C_6H_3(OCH_3).CH_2.CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 206). — *Darstellung.* Die bei etwa 219—220° siedenden Antheile des Buchenholzkreosotes werden in Aether gelöst und mit einer sehr conc. alkoholischen Kalilösung versetzt. Das ausgeschiedene Kalisalz zerlegt man mit verd. Schwefelsäure (HLASIWETZ). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 1,0894 bei 13° (H.). Siedet bei Luftabschluss unzersetzt. Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie Guajakol. Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Schmelzen mit Kali Homobrenzkatechin (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2025). Giebt mit PCl_5 p-Chlor-m-Kresolmethyläther.

Verbindungen mit Basen: HLASIWETZ. — Die Ammoniakverbindung krystallisirt, ist aber sehr unbeständig. — $K.C_8H_9O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_8H_9O_2.C_8H_{10}O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kalium in Kreosol. — Dünne Prismen oder Schuppen, von gleicher Löslichkeit in Alkohol und Aether wie das neutrale Salz. Beim Auflösen in Wasser tritt Abscheidung von freiem Kreosol ein. — $(C_8H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$. Kleine Schuppen.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1137). — *Darstellung.* Aus Kreosolkalium mit Jodmethyl und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 214—218°. Unlöslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Kaliumpermanganatlösung in Protokatechudimethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2H$ übergeführt.

Methyläthyläther (Aethylkreosol) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_7H_6.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Kreosolkalium und Jodäthyl (HLASIWETZ, *A.* 106, 352). — Flüssig.

Methylätheracetat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_7H_6.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Kreosol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 58). — Flüssig. Siedep.: 246—248°. Wird durch verdünnte Kalilauge erst bei längerem Kochen zersetzt. Geht beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH).CO_2H$ über (TIEMANN, *B.* 9, 418).

Kreosolsulfonsäure $C_8H_{10}SO_5 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(OH)SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Kreosol mit conc. Schwefelsäure auf 60° (BIECHELE, *A.* 151, 109). — Hellgelber, sehr hygroskopischer Syrup. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt (TIEMANN, KOPPE *B.* 14, 2026). — $K.C_8H_9SO_5$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_9SO_5)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_8H_9SO_5)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Orcin** $CH_3.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$ $(CH_3:OH:OH = 1:3:5)$. (LUYNES, *A. ch.* [4] 6, 184). *Bildung.* Beim Kochen mehrerer Flechtensäuren mit Alkalien oder bei der trocknen Destillation derselben, z. B. Orsellinsäure $(C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2)$, Lecanorsäure $(C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_7H_8O_2 + 2CO_2)$ Beim Schmelzen von Aloë mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 288). Beim Schmelzen von α-p-Chlortoluolsulfonsäure mit Aetzkali (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 366). — *Darstellung.* Man kocht Erythrin mit schwach überschüssiger Kalkmilch in einem Kolben mit Steigrohr ½ Stunde lang, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 oder neutralisirt genau mit Schwefelsäure und verdampft im Wasserbade fast zur Trockne. Benzol zieht aus dem Rückstande nur Orcin aus und hinterlässt Erythrit. Durch Schütteln der Benzollösung mit Wasser geht das Orcin in das Wasser über und wird durch Verdunsten des Letzteren rein erhalten (STENHOUSE, *A.* 149, 291). — Rohes Orcin kann auch durch Destillation (namentlich im Vacuum—LUYNES) gereinigt werden (LAMPARTER, *A.* 134, 256). — Technische Darstellung des Orcins aus Toluol: VOGT, HENNINGER, *Bl.* 21, 373.

Quantitative Bestimmungen des Orcins (in den Flechten u. s. w.). Man setzt zu der sehr verdünnten Orcinlösung überschüssiges Bromwasser und ermittelt das überschüssige Brom durch Jodkaliumlösung. Alles Orcin fällt hierbei als Tribromorcin aus. Der Titer des Bromwassers wird auf reines Orcin gestellt (REYMANN, *B.* 8, 790).

Sechsseitige, monokline Säulen (MILLER; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 761). Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 58° (HESSE, *A.* 117, 323). Das wasserfreie Orcin schmilzt bei 86° (LAMPARTER). Siedet bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 287—290° (DUMAS, *A.* 27, 143). Spec. Gew. = 1,2895 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Chloroform und CS_2, ziemlich löslich in

Benzol. Versetzt man eine conc. Orcinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung (oder $CaCl_2$) und erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das Orcin fast vollständig in feinen Nadeln ab (LAMPARTER). Schmeckt süfs. Färbt sich an der Luft bald roth. Giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung. Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe Färbung, die bald gelb wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, bei Gegenwart von NH_3, Sauerstoff und geht in Orceïn über. Bei anhaltender Einwirkung von Salpetersäure entsteht Oxalsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 270). Mit trocknem Brom wird Tribromorcin gebildet, mit Bromwasser Pentabromorcin, mit Chlorjod Trijodorcin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und Kresol $C_7H_7(OH)$ (LUYNES, *J.* 1871, 480). Beim Behandeln von Orcin mit Chloroform und überschüssigem Alkali entstehen 3 Aldehyde $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$; bei Anwendung kleinerer Mengen Alkali resultirt Homofluoresceïn $C_{23}H_{18}O_5$, dessen feuerrothe Lösung in der alkalischen Flüssigkeit stark grüngelb fluorescirt. (Empfindliche Reaktion auf Orcin) (SCHWARZ, *B.* 13, 543). Orcin und Chlorschwefel: STENHOUSE, *A.* 149, 293.

Die Constitution des Orcins ergiebt sich aus dem Verhalten von Orcindimethyläther (s. d.) gegen Oxydationsmittel.

Orcinammoniak $C_7H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von (1 Thl.) Orcin in (4 Thln.) Aether (LUYNES). — Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Krystalle verändern sich nicht im Vacuum oder in trocknem Sauerstoffe. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit und Sauerstoff an und gehen in Orceïn über. — $C_7H_6O_2.Pb + PbO$. Beim Fällen von Orcin mit Bleiessig oder mit Ammoniak und Bleinitrat (DUMAS).

Pikrinsaures Orcin $C_7H_8O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfliefst an der Luft. Wird durch Benzol in seine Componenten zerlegt (LUYNES, *Z.* 1868, 703).

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = C_7H_7O.(OCH_3)$. *Darstellung.* Siehe den Dimethyläther. Die alkalische Lösung, welche Orcin und Orcinmethyläther enthält, wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgesehüttelt. Man verdunstet den Aether, entfernt aus dem Rückstande, durch wenig Wasser, das meiste Orcin und destillirt (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2001; vrgl. LUYNES, LIONET, *Z.* 1867, 561). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 273°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich an der Luft rasch braunroth.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(CH_3)$. *Darstellung.* Man kocht 6 Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. wasserfreiem Orcin, 1 Thl. KOH, 3 Thln. Methyljodid und Holzgeist, verdünnt dann mit Wasser und destillirt den Holzgeist ab. Der Rückstand wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit 5procentiger Kalilauge, wodurch das freie Orcin und der Orcinmonoäthyläther entfernt werden (TIEMANN, STRENG). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 244°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ s-Dimethoxylbenzoësäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$.

Trimethylorcinäther $C_{10}H_{14}O_2 = C_7H_5(CH_3)_3O_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin und überschüssigem Jodmethyl und Kali bei 240° (LUYNES, LIONET). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 250°. Konnte nicht wieder in Orcin und Holzgeist zerlegt werden.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_7O(OC_2H_5)$. Flüssig (L., L.).

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Syrup. Siedep.: 240—250° (L., L.).

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_7H_5(C_2H_5)_3O_2$ (?). Flüssig. Siedep.: 265° (L., L.).

Isoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_7H_7O(OC_5H_{11})$. Nadeln (L., L.).

Diisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Syrup (L., L.).

Triisoamyläther $C_{22}H_{38}O_2 = C_7H_5(C_5H_{11})_3O_2$ (?) (L., L.).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Chloracety (LUYNES). — Nadeln. Schmelzp.: 25°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{15}H_{20}O_4 = C_7H_6(C_4H_7O_2)_2$. Flüssig (LUYNES).

Distearat $C_{43}H_{76}O_4 = C_7H_6(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin und Stearinsäure bei 250° (BERTHELOT, *A.* 112, 363). — Wachsartig.

Orcyldiglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_6H_3.(OCH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches von 62 g Orcin, 100 g Chloressigsäure und 540 g Natronlauge (von 31 %) (SAARBACH, *J. pr.* (2) 21, 162). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Flocken, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Nitroorcyldiglykolsäure. — $Na_2.C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Warzen, äufserst löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, wenig löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{11}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alko-

holischen Lösung der Säure mit HCl. — Flockige Krystallmasse, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ölig gefällt.

Amid $C_{11}H_{10}O_4(NH_2)_2$. Scheidet sich in körnigen Blättchen ab, wenn der Aethylester mit conc. wässrigem Ammoniak überschichtet wird. — Verbindet sich mit Salzsäure.

Nitroorcyldiglykolsäure $C_{11}H_{11}NO_8 = C_{11}H_{11}(NO_2)O_6$. *Bildung.* Entsteht in 2 Modifikationen beim Eintragen von 1 Thl. Orcyldiglykolsäure in 5 Thle. erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12). Beim Verdünnen des Produktes mit Wasser scheidet sich die α-Säure ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen und Stehen im Exsiccator Krystalle der β-Säure (SAARBACH).

1. α-Säure. Hellrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-Säure. Farblose, monokline Täfelchen (aus Alkohol).

Orcin-o-Carbonat $C_{15}H_{12}O_4 = CO_4(C_6H_3.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Orcin mit festem Kali und Chlorameisensäureester entsteht ein Oel [vermuthlich der Dicarbonäthylester $CH_3.C_6H_3(CO_3.C_2H_5)_2$], das bei der Destillation o-Carbonat liefert. $2CH_3.C_6H_3(O.CO_2C_2H_5)_2 = (CH_3.C_6H_3)_2.CO_4 + 2(C_2H_5)_2CO_3 + CO_2$ (BENDER, *B.* 13, 700). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Schwer löslich in absolutem Alkohol.

Orcindibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Chlorbenzoyl (LUYNES). — Nadeln. Schmelzp.: 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trichlororcin $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über Orcin (SCHUNCK, *A.* 54, 271); beim Behandeln von Orcin mit Salzsäure und Kaliumchlorat in der Wärme (LUYNES). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 59° (SCH.).

Nach STENHOUSE (*A.* 163, 175) entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat nur Pentachlororcin. Letzteres geht beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in Trichlororcin über, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt und bei 123° schmilzt. Es destillirt, selbst im Vacuum, nicht ohne Zersetzung. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in heifsem Wasser und in CS_2, ziemlich löslich in Ligroïn, leichter in Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° in Orcin über. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz in ein Oxychinon $C_7H_4Cl_2O_3$ übergeführt.

Dichloroxytoluchinon (?) $C_7H_4Cl_2O_3 = CH_3.C_6Cl_2(OH).O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlororcin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1306). — Tiefgelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Verbindet sich direkt mit HCl. Liefert mit SO_2 das farblose Hydrochinon $C_7H_6Cl_2O_3$, das sich mit dem Oxychinon zu einem Chinhydron verbindet, welches tiefpurpurbraune Krystalle bildet.

Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OCl)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Orcin mit überschüssigem Chlorhydrat oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 163, 175). — *Darstellung.* In 35 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) werden, unter Abkühlen, abwechselnd 27 Thle. Orcin gelöst in 7 Thln. Salzsäure und 4 Thle. pulverisirtes Kaliumchlorat eingetragen. Nach 12—20 Stunden filtrirt man und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 120,5°. Etwas löslich in kaltem Alkohol, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Trichlororcin. Scheidet aus Jodkalium Jod ab und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265).

Unterchlorigsaures Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2.HClO$. *Darstellung.* Man giefst eine Lösung von 5 Thln. Orcin in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 3,5 Thln. Wasser allmählich in eine mäfsig starke Lösung von Calciumhypochlorit, lässt 24 Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (STENHOUSE, *A.* 163, 181). — Prismen. Schmelzp.: 140,5°. Sehr löslich in Aether und Alkohol, mäfsig in Ligroïn, wenig in CS_2. Löst sich unzersetzt in heifser Salpetersäure. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor scheint kein Trichlororcin zu entstehen.

Bromorcin $C_7H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und (1 Mol.) Brom, in Wasser gelöst (LAMPARTER, *A.* 134, 258). — Krystalle. Schmelzp.: 135°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Dibromorcin $C_7H_6Br_2O_2$. **Methyläther** $C_8H_8Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2.(CH_3).OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinmethyläther mit Bromwasser (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2002). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Dimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6HBr_2(CH_3)$. *Darstellung.* Aus Orcindimethyläther (in verdünntem Alkohol gelöst) und Bromwasser (TIEMANN, STRENG). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tribromorcin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Bromwasser, in der Kälte (STENHOUSE, *A.* 68, 96) oder durch Behandeln mit CS_2 und trockenem Brom (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 298). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 98° (HESSE, *A.* 117, 313), 103° (LAMPARTER, *A.* 134, 258). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{11}H_9Br_3O_4 = C_7H_3Br_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabromorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Pentabromorcin $C_7H_3Br_5O_2 = CH_3.C_6Br_3.(OBr)_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich eine Lösung von 1 Thl. Orcin in ein Gemenge von 7 Thln. Brom und 200 Thln. Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 163, 180). — Große, blassgelbe, trikline Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 169, 255). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäßig löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Behandeln mit einprocentiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Tribromorcin über. Verliert beim Erhitzen auf 160° 2 Atome Brom und ebenso beim Fällen mit alkoholischer Silberlösung (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 263). Der Rückstand des auf 160° erhitzten Orcins krystallisirt aus $CHCl_3$ in sehr kleinen, hellgelben Nadeln und entspricht der Formel $C_7H_3Br_3O_2$ (?). Beim Kochen von Pentabromorcin mit Ameisensäure entsteht Tribromorcin, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Tribromorcindiacetat (CLAASSEN, *B.* 11, 1440).

Trichlordibromorcin $C_7H_3Cl_3Br_2O_2$: STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.

Jodorcin $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_2J(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) Orcin in (6 Thln.) Aether mit (2 Thln.) Jod und Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 310). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80,5°. Wenig löslich in CS_2 und kaltem Wasser, leicht in heißem, in Aether und in heißem Alkohol, weniger in Benzol und in heißem Ligroïn. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Salpetersäure.

Trijodorcin $C_7H_5J_3O_2 = CH_3.C_6J_3(OH)_2$. *Bildung.* Man trägt Chlorjod in überschüssiges Orcin, gelöst in viel Wasser, ein und krystallisirt den Niedserchlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 134, 212). — Breite, bräunliche Tafeln. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in CS_2 und noch leichter in Aether. Löst sich unter Zersetzung in ätzenden Alkalien.

Dinitrosoorcin $C_7H_6N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO)_2.(OH)_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich 100 Thle. salpetrige Säurelösung (gebildet durch Auffangen der Dämpfe aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und arseniger Säure in 250 g conc. Schwefelsäure) in eine Lösung von 20 Thln. Orcin in 2000 Thln. Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, übergießt ihn mit dem 10—15fachen Gewicht Weingeist und setzt vorsichtig alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu. Das gebildete Ammoniaksalz wird abgepresst und durch verdünnte Schwefelsäure, in der Kälte, zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 353). — Gelbliches Krystallpulver. Färbt sich bei 110° dunkel, ohne zu schmelzen. Wird von Salpetersäure in Dinitroorcin übergeführt. — Verbindet sich mit Basen. Die Salze der Alkalien sind grün, krystallinisch, in Wasser löslich, wenig in Alkohol. Die Salze der Erden sind braune, amorphe Niederschläge.

Nitroorcine $C_7H_7NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf Orcin entstehen zwei isomere Nitroorcine, neben einer Azoverbindung (WESELSKY, *B.* 7, 441). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Diazoresorcin (S. 1327). Das ätherische Filtrat von der Azoverbindung wird destillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht. Hierbei verflüchtigt sich α-Nitroorcin, welches man durch Sublimation reinigt.

1. α-Nitroorcin. Feine, orangegelbe Nadeln. Sublimirt in langen, goldglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Das neutrale Baryumsalz bildet bronzefarbige Nadeln. — Das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba$ wird durch Behandeln des neutralen Salzes mit CO_2 erhalten. — Grünlichbraune, metallglänzende Täfelchen.

2. β-Nitroorcin $C_7H_7NO_4 + H_2O$. Dunkelcitronengelbe, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. — $C_7H_5NO_4.Ba + 3H_2O$. Dunkelrothe, krümelige Krystalle. Geht beim Behandeln mit CO_2 in das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba + 8H_2O$ über, das in goldglänzenden Prismen krystallisirt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_4 = C_7H_5(NO_2).(C_2H_5O).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Orcinäthyläther mit rother, rauchender Salpetersäure ent-

stehen zwei isomere Nitroderivate, von denen nur das α-Derivat sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 371).

1. α-Aether. Feine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°.

2. β-Aether. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Dinitroorcin $C_7H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. 1. α-Dinitroorcin. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Dinitrosoorcin in 4 Thln. kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Nach 24 Stunden fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, löst den (gewaschenen) Niederschlag in kaltem Aether, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 358). — Tiefgelbe, rhomboïdale Blättchen. Schmelzp.: 164,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht löslich in heifsem Benzol, sehr leicht in Aether. Löslich in 18 Thln. Alkohol bei 15°, fast unlöslich in Ligroïn. Verpufft bei raschem Erhitzen; lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimiren. Wird von heifser conc. Salpetersäure in Trinitroorcin übergeführt. — $Ba.(C_7H_5N_2O_6)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — Das neutrale Baryumsalz ist roth und in Wasser fast unlöslich.

2. β-Dinitroorcin. *Bildung.* Bei längerem Stehen von mit NO_2 gesättigtem Toluol (LEEDS, *B.* 14, 483). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Giebt mit Baryt nur ein neutrales Salz.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_6N_2O_6$. Lange, gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser.

Trinitroorcin $C_7H_5N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst die Lösung von je 6 g Orcin in 6 ccm Wasser von 50°, in kleinen Antheilen, in 40 ccm auf —10° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und diese Lösung dann in 120 ccm Schwefelsäure (auf —10° abgekühlt). Nach 15—20 Minuten wird das Ganze in ein Gemenge von 300 ccm Wasser und 400 g Eis geschüttelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus (40 Thln.) kochendem Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *Z.* 1871, 227). — Man löst das Orcin in 5—6 Thln. conc. H_2SO_4 bei 100° und zuletzt bei 150°, kühlt ab und setzt allmählich Salpetersäure von 90%, zuletzt rauchende Salpetersäure hinzu (MERZ, ZELLER, *B.* 12, 2038). — Lange gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem; wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz einer starken Säure fast vollständig ausgefällt. Leicht löslich in heifsem Benzol, weniger in Aether und CS_2. Schmilzt bei 162° (ST.), bei 163,5° (MERZ, ZELLER) und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Wird durch Bleiessig vollständig gefällt. Conc. heifse Salpetersäure oxydirt das Trinitroorcin zu Oxalsäure. — $K_2.C_7H_3N_3O_8$. Feine orangefarbene Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. Hält bei 120° $^1/_2 H_2O$ (MERZ, ZELLER). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$.

Dimethyläther $C_9H_9N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. — Schmelzp.: 69,5°.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 61,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dibromnitroorcin $C_7H_5Br_2NO_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-Nitroorcin mit Brom (WESELSKY, *B.* 7, 444). — Gelbe Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Brom. — $(C_7H_4Br_2NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Rothe Nadeln.

Triamidoorcin $C_7H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Trinitroorcin mit Zinn- und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 167, 170). — Das salzsaure Salz bildet lange zerfliefsliche Nadeln. Das freie Triamidoorcin geht an der Luft sofort in Amidodiimidoorcin über.

Amidodiimidoorcin $C_7H_9N_3O_2 + 2H_2O = CH_3.C_6(NH_2)(NH)_2(OH)_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man bringt, in kleinen Antheilen, dreiprocentiges Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Thl. Tinitroorcin in 40—50 Thln. Wasser und schüttelt die farblos gewordene Lösung, bis sie blau geworden ist. Dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 167, 167). — Kleine, dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge, unter Entwickelung von Ammoniak. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammonium in Triamidoorcin über. — $C_7H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Lange, bräunlichrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure fast vollständig ausgefällt. Das Salz löst sich aber leicht in warmer conc. Salzsäure. — $(C_7H_9N_3O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Purpurfarbige Blättchen, in Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. — Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

Azoorcin $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Orcinlösung. $2C_7H_8O_2 + NHO_2 = C_{14}H_{11}NO_3 + 3H_2O$ (WESELSKY, *B.* 7, 440). — *Darstellung.* Wie bei Diazoresorcin (S. 1327). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelbraune Krystalle. In Alkohol weniger leicht löslich als in Eisessig, unlöslich in Aether. Am leichtesten löslich, mit intensiver Purpurfarbe, in Wasser, dem eine Spur Alkali zugesetzt ist. Diese Lösung zeigt bei großer Verdünnung eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Azoorcin geht beim Behandeln mit conc. heißer Salpetersäure in den **Körper** $C_{14}H_7N_5O_{10}$ über. $C_{14}H_{11}NO_3 + N_2O_3 + 4NHO_3 = C_{14}H_7N_5O_{10} + 2NO_2 + 4H_2O$. Derselbe krystallisirt in zinnoberrothen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösen. Die ätherische Lösung zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. Verpufft oberhalb 160°.

Farbstoff $C_{21}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Man löst, unter Abkühlung, 10 g Orcin in 10 g conc. Schwefelsäure und giebt allmählich 40 g Nitritlösung (gebildet durch Auflösen von 1 Thl. KNO_2 in 20 Thln. conc. Schwefelsäure) hinzu. Dann gießt man die Lösung in viel Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). — Cantharidengrüne Masse. Die Lösung in Alkalien ist purpurfarben und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Chlorderivat $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen (von 1 Thl.) einer conc. wässerigen Orcinlösung mit (10 Thl.) Königswasser auf 100° (REYMANN, *B.* 13, 810). — Glänzende, dunkelgrüne Masse. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether, fast gar nicht in Wasser. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien mit dunkelkirschrother Farbe.

Orcin und Diazokörper. 1. **Orcinazobenzol** (Methyldioxyazobenzol) $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Orcin und Diazobenzolnitrat (TYPKE, *B.* 10, 1579). — Dunkelrothes, körniges Pulver. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus einer Lösung in Essigäther und Eisessig in dunkelrothen Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Alkalien.

Dibromorcinazobenzol $C_{13}H_{10}Br_2N_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Orcinazobenzol mit Bromwasser (TYPKE). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien mit tiefer Orangefarbe.

2. **p-Orcinazo-p-Benzolsulfonsäure** $C_{13}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Orcin in Aetzkali mit einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure und Ansäuren der Lösung, nach kurzem Stehen, mit Essigsäure krystallisirt das Salz $C_{13}H_{11}N_2SO_5.K + 2H_2O$ (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Die freie Säure bildet kleine, gelbrothe Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Thioorcin $C_7H_8S_2 = (CH_3)C_6H_3(SH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Toluoldisulfonsäurechlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Schmelzp.: 34,5—35°. — $C_7H_6S_2.Pb$.

Toluylendisulfacetsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Thioorcin, (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln. Schmelzp.: 151—151,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Orcindisulfonsäure $C_7H_8S_2O_8 = C_7H_6O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Orcin mit überschüssiger conc. Schwefelsäure auf 60—80° (HESSE, *A.* 117, 324). — Das Baryumsalz krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Von Eisenchlorid wird es purpurviolett gefärbt. — $C_7H_4S_2O_8.Pb_2 + 5^1/_2H_2O$. Bräunliche, längliche Blättchen. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. — $(C_7H_5S_2O_8)_2Pb_3 + 8H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Orceïn. *Bildung.* Bei der Oxydation von Orcin an der Luft, in Gegenwart von Ammoniak. Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille (ROBIQUET, *A.* 15, 292; DUMAS, *A.* 27, 145; KANE, *A.* 39, 39). — Aus den Analysen des Orceïns von DUMAS und KANE berechnete GERHARDT (*J.* 1847/48, 766) für das Orceïn die Formel $C_7H_7NO_3 = C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 2H_2O$. KANE stellte sein Orceïn aus käuflicher Orseille dar.

Aus reinem Orcin entstehen nach LIEBERMANN (*B.* 7, 247; 8, 1649) durch NH_3 zwei Farbstoffe: 1) $C_{14}H_{13}NO_4 = 2C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 3H_2O$, und bei längerer Einwirkung des Ammoniaks: 2) $C_{14}H_{12}N_2O_3 = 2C_7H_8O_2 + 2NH_3 + O_4 - 5H_2O$. Beide Farbstoffe sind cantharidenglänzende, amorphe Massen, in Alkalien mit Purpurfarbe löslich. Nur ist die alkalische Lösung des ersteren Körpers röther als die des zweiten. Auch ist der zweite

Farbstoff in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser, schwerer löslich als der erste.

3. **Hydrotoluchinon** ($CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Toluchinon $C_7H_6O_2$ mit schwefliger Säure (NIETZKI, *B.* 10, 834). Bei der Oxydation von o-Toluidin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1935). — *Darstellung.* Aus o-Toluidin. Man verfährt wie bei der Darstellung von Chinon aus Anilin und krystallisirt das Produkt aus Toluol um. — Scharf zugespitzte, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Toluchinon übergeführt. Löslich in Alkalien.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_7H_6.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dimethyläther, beim Erhitzen von (12 Thln.) Hydrotoluchinon, mit (8 Thln.) Natron, (30 Thln.) Jodmethyl und (100 Thln.) Holzgeist auf 190° (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — Blätter. Schmelzp.: 72°. Siedep.: 240—245°. Geht bei der Oxydation leicht in Toluchinon über.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 214—218°. Mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied vom Monomethyläther). Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrotoluchinon und Chloracetyl (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

Oxydationsprodukt des Dimethyläthers. **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.O \\ CH_3O.C_7H_5.O \end{matrix}$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Hydrotoluchinondimethyläther in 12 Thln. Eisessig, 8 Thln. Wasser und 3 Thln. Schwefelsäure und setzt der kalten Lösung 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ in Stücken zu (NIETZKI, *B.* 11, 1279). — Fällt aus der eisessigsauren Lösung, auf Zusatz von Wasser, in hellziegelrothen Nadeln nieder. Beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung werden lange, silbergraue, haarförmige Nadeln erhalten. Schmelzp.: 153°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Benzol. Geht beim Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium über in die

Hydroverbindung $C_{16}H_{18}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.OH \\ CH_3O.C_7H_5.OH \end{matrix}$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Fast unlöslich in Wasser; die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft schnell roth. Wird durch Oxydationsmittel in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit 8—10 Thln. conc. Salzsäure, auf 190°, in Chlormethyl und

Tetraoxyditolyl (?) $C_{14}H_{12}O_3 + H_2O = O\langle\begin{matrix} C_7H_5(OH) \\ C_7H_5(OH) \end{matrix} + H_2O$ (?). Glänzende Blätter (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 232°. Sublimirt, schon unter dem Schmelzpunkte, in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in viel heifsem Benzol; beim Erkalten krystallisiren lange, flache, benzolhaltige Nadeln.

Dichlorhydrotoluchinon $C_7H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2(OH)_2$. 1. o-Derivat. Beim Erhitzen von o-Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ mit wässriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (SOUTHWORTH, *A.* 168, 274), — Federige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 119—121°. Sublimirt leicht in glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2. m-Derivat $C_7H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. Bildet sich rasch beim Vermischen von m-Dichlortoluchinon mit wässriger, schwefliger Säure (SOUTHWORTH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge mit tief rother Farbe.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 122—124°.

Trichlorhydrotoluchinon $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlortoluchinon mit wässriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (BORGMANN, *A.* 152, 251; SOUTHWORTH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 211—212° (B., S.) HAYDUCK (*A.* 172, 211) beobachtete an nicht völlig reinem Trichlorhydrotoluchinon den Schmelzpunkt 197°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nicht mit Wasser dämpfen flüchtig, sublimirt aber unzersetzt. Färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. — Derivate: BORGMANN.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}Cl_3O_2 = C_7H_3Cl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorhydrotoluchinon mit Kali, Alkohol und Jodäthyl auf 140—150°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 107° (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Diacetat $C_{11}H_9Cl_3O_4 = C_7H_3Cl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrotoluchinon

und Chloracetyl bei 100° (BORGMANN). — Sublimirt in säulenförmigen Nadeln. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von warmer Natronlauge nicht angegriffen.

Chlorhydrotoluchinondisulfonsäure $C_7H_7ClS_2O_8 = C_7HCl_2(OH)_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Trichlortoluchinon in eine conc. Lösung von Kaliumdisulfit scheidet sich das Kaliumsalz aus. — $K_2.C_7H_5ClS_2O_8$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem; unlöslich in Alkohol.

Tetrachlorhydrotoluchinon $C_7H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit schwefliger Säure (BRÄUNINGER, *A.* 185, 353). — Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, schwer in Wasser.

4. **Isoorcin.** 1. α-Isoorcin. Beim Erhitzen von α-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali (HAKANSON, *B.* 5, 1087). — Feine Nadeln. Hält Krystallwasser. Schmilzt bei 95° und wasserfrei bei 87—88°; Siedep.: 270°. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende, violettblaue Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

2. β-Isorcin. Beim Erhitzen von γ-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali (SENHOFER, *A.* 164, 131). — Feine Nadeln. Hält $1H_2O$. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 260°. Schmeckt schwach süſs. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt, giebt aber mit Bleiessig einen Niederschlag.

3. Phenole $C_8H_{10}O_2$.

1. **β-Orcin.** *Bildung.* Beim Kochen von β-Pikroerythrin mit Barytwasser (STENHOUSE, *A.* 68, 104; LAMPARTER, *A.* 134, 248; MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 428) oder von Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$ mit Kalk (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 287). — *Darstellung.* 1 Thl. roher Barbatinsäure wird 3—4 Stunden lang mit 1 Thl. Kalk (CaO) und 40 Thln. Wasser, bei möglichstem Luftabschluss, gekocht, die Lösung in die zur Neutralisation erforderliche Menge verd. Salzsäure filtrirt, mit Essigsäure stark angesäuert und verdunstet. Das ausgeschiedene β-Orcin wird in 50 Thln. kochendem Benzol gelöst, die Benzollösung concentrirt und die abgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES). — Tetragonale Krystalle. Schmelzp.: 163° (ST., GR). In Wasser viel weniger löslich als Orcin. Giebt mit Hypochloriten und NH_3 eine charakteristische, hellkarmoisinrothe Färbung. Färbt sich, in Gegenwart von NH_3, an der Luft äuſserst rasch hellroth. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas $CHCl_3$ eine tiefrothe Färbung, ohne Fluorescenz. Liefert mit Bromwasser ein Tetrabromderivat, während bei Abschluss von Wasser nur Dibrom-β-Orcin gebildet wird.

Dichlor-β-Orcin $C_8H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrachlor-β-Orcin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 142°. Löslich in CS_2, Benzol und Aether.

Tetrachlor-β-Orcin $C_8H_6Cl_4O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von 1 Thl. β-Orcin in 50 Thln. siedendem Wasser in auf 0° abgekühltes, überschüssiges Chlorwasser (STENHOUSE, GROVES). — Groſse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Dibrom-β-Orcin $C_8H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. β-Orcin mit einer Lösung von 8 Thln. Brom in 800 Thln. CS_2 (STENHOUSE, GROVES). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 155°.

Tetrabrom-β-Orcin $C_8H_6Br_4O_2$. *Darstellung.* Man behandelt Dibrom-β-Orcin mit Bromwasser (ST., G.). — Groſse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in CS_2, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Jod-β-Orcin $C_8H_9JO_2$. *Darstellung.* Man löst in 50 Thln. trocknem Aether 1 Thl. β-Orcin und 2 Thle. Jod und setzt allmählich Bleioxyd hinzu (ST., G.). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in CS_2, Aether und Benzol.

Nitroso-β-Orcin $C_8H_9(NO)O_2$. *Darstellung.* Man gieſst die Lösung von 2 Thln. β-Orcin in 100 Thln. H_2O in eine Mischung von 7 Thln. Nitrosylschwefelsäure (S. 1343) und 200 Thln. Wasser und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 100 Thln. Wasser (ST., G.). — Kleine rothe Prismen (aus Eisessig). Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in heiſsem Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heiſsem Eisessig. Mäſsig löslich in kochendem Wasser.

2. **Hydrophloron.** *Bildung.* Beim Behandeln von Phloron $C_8H_8O_2$ mit schwefliger Säure (RAD, *A.* 151, 164; NIETZKI, *B.* 13, 472). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 212° (N.); 208° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 429). Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; sehr schwer in kochendem Wasser

und in kochendem Benzol (Unterschied von Hydrotoluchinon); schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Reducirt Silberlösung. Geht beim Kochen mit Eisenchlorid oder mit verd. Salpetersäure in Phloron über.

Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorhydrophloron (CARSTANJEN), beim Auflösen von Phloron in conc. Salzsäure; beim Behandeln von Chlorphloron mit SO_2 (RAD). — Nadeln. Schmelzp.: 147° (C.) Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Reducirt Silberlösung in der Wärme.

Dichlorhydrophloron $C_8H_8Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorphloron mit wässriger, schwefliger Säure (RAD); aus Hydrophloron oder Chlorphloron und conc. Salzsäure (CARSTANJEN). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 173—175° (C.). Die aus Chlorphloron dargestellte Verbindung krystallisirt in dunkelvioletten Blättchen, die bei 180° schmelzen (C.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Spiegelbildung.

3. **Dioxyxylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlor-m-Xylolsulfonsäure mit Aetzkali auf 230—250° (GUNDELACH, *Bl.* 28, 345). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthliche und mit Calciumhypochlorit eine rothe Färbung.

4. **Oxythymol** (Hydrothymochinon) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2$. *Vorkommen.* Das ätherische Oel aus der Wurzel von Arnica montana besteht zu $^1/_5$ aus Hydrothymochinonmethyläther und zu $^1/_5$ aus isobuttersaurem Phloryl $C_4H_7O_2.C_8H_9$ (SIGEL, *A.* 170, 363). — *Bildung.* Beim Behandeln von Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ mit SO_2 (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 54; LALLEMAND, *A.* 101, 121; 102, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (C.); Siedep.: 290° (L.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Geht durch Oxydationsmittel in Thymochinon über.

Hydrothymochinonsulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_5 = CH_3.C_6H(C_3H_7)(OH)_2(SO_3H)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon in eine concentrirte, warme Lösung von Kaliumsulfit. $C_{10}H_{12}O_2 + K_2SO_3 + H_2O = C_{10}H_{13}SO_5.K + KOH$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 478). — Das Kaliumsalz bildet (monokline ?) wasserfreie Krystalle. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die sehr rasch in Goldgelb übergeht. Beim Erwärmen mit Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. Eine mit Kali versetzte Lösung des Kaliumsalzes absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und hält dann Oxythymochinon (?). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Kaliumsalz in Schwefelsäure und Hydrothymochinon.

LIV. Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. **Phenol** $C_8H_8O_2 = CH_2 : CH.C_6H_3(OH)_2$.

Hesperetol $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O.OCH_3(C_2H_3 : OH : OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Isoferulasäure (Hesperetinsäure) $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 967). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Riecht nach Styrol und Gujakol. Löst sich in Vitriolöl mit karminrother Farbe.

2. **Phenol** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CH : CH.C_6H_3(OH)_2$.

Methyläther (Eugenol) $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.OCH_3(C_3H_5 : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Nelkenöl, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (BONASTRE; ETTLING, *A.* 9, 68); im Zimmtblätteröl [durch Destillation der Blätter des Zimmtbaumes auf Ceylon] (STENHOUSE, *A.* 95, 103); im Pimentöl (durch Destillation von Piment d. h. der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta *Linn.*, [Westindien] mit Wasser) (BONASTRE), neben einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°) (OESER, *A.* 131, 277); im flüchtigen Oel des brasilianischen Nelkenzimmts (von Persea caryophyllata) (?); im ätherischen Oel aus Canella alba (WÖHLER, *A.* 47, 236). — *Bildung.* Bei der Destillation von Olivil (das krystallisirte Harz des wilden Olivenbaumes) (?) — Pyrolivilsäure (SOBRERO, *A.* 54, 88). Beim Behandeln von Coniferylalkohol $C_3H_4(OH).C_6H_3(OH).OCH_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, *B.* 9, 418). — *Darstellung.* Aus Nelkenöl. Das Nelkenöl wird

durch Destillation der Gewürznelken, d. h. der unreifen Früchte von Caryophyllus aromaticus *Linn.*, mit Wasser bereitet. (Die besten Gewürznelken sind die ostindischen. Sie enthalten bis zu 20 % ätherisches Oel). 3 Thle. Nelkenöl werden in 1 Thl. Kali und 10 Thln. Wasser gelöst, das ungelöste Oel abgehoben nnd die alkalische Lösung mit roher Salzsäure angesäuert. Man filtrirt das gefällte Eugenol ab, wäscht es wiederholt mit Wasser und destillirt es (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430; WASSERMANN, *A.* 179, 369). — Nach Nelken riechendes Oel. Siedep.: 247,5°; spec. Gew. = 1,0779 bei 0°, = 1,0630 bei 18,5° (WASSERMANN). Zersetzt sich etwas beim Destilliren. Schmeckt brennend scharf. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Bräunt sich an der Luft. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Wird von Chromsäuregemisch heftig und vollständig zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_{10}H_{12}O_2 + O_{20} = C_2H_4O_2 + 8CO_2 + 4H_2O$ (WASSERMANN). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 96). Beim Glühen mit Baryt und Zink entsteht ein bei 262,5° siedendes Oel $C_{11}H_{14}O_2$ (Eugenolmethyläther ?) (CHURCH, *B.* 7, 1551). Wird von Kaliumpermanganat zu Vanillinsäure oxydirt (ERLENMEYER, *B.* 9, 273). Zerfällt beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und ein Harz $C_9H_{12}O_2$ (?), das sich in Kali mit grüner Farbe löst (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430). Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 50—80° entsteht ein Harz $C_{10}H_{12}O_3$ (?), das beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure liefert (HLASIWETZ, GRABOWSKI). Mit PCl_5 entsteht Chlormethyl (BRÜNING, *A.* 104, 204). PCl_3 bildet eine Phosphitverbindung.

Verbindungen mit Basen: BRÜNING. — Ammoniaksalz: DUMAS, *A.* 9,67; ETTLING, *A.* 9, 70. Sehr unbeständige Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_2$ (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 8, 260). — $K.C_{10}H_{11}O_2.C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beständig (WILLIAMS, *A.* 107, 241).

Eugenolphosphit $C_{10}H_{13}PO_4 = C_{10}H_{12}O.HPO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Eugenolanhydrid, beim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3. Man erhitzt das Produkt auf 130° und entzieht dem Rückstande das Eugenolanhydrid durch Aether (OESER, *A.* 131, 280). — Gelbes Pulver; kaum löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Reducirt Silber- und Quecksilberoxydsalze.

Eugenolanhydrid (?) $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Eugenolphosphit, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Eugenol; aus Eugenolkalium und $POCl_3$. (OESER, *A.* 131, 281). — Dickflüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether. Löst sich bei längerem Stehen mit wässriger Kalilauge, dabei in Eugenol übergehend.

Methyläther $C_{11}H_{14}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Eugenolnatrium und Jodmethyl (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282). — Flüssig. Siedep.: 244—245° (MATSMOTO, *B.* 11, 123). Geht bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig in Protokatechudimethylläthersäure $CO_2H.C_6H_3(OCH_3)_2$ über. Mit $KMnO_4$ entsteht eine bei 162—163° schmelzende Säure $C_{12}H_{12}O_5 = CHO.CH:CH.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$ (?) (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3).

Ein isomerer (?) Eugenolmethyläther entsteht beim Erhitzen von Eugenol mit Baryt und Zink (CHURCH, *B.* 7, 1551). Er ist flüssig, siedet bei 237° und giebt bei der Oxydation eine bei 179,5° schmelzende Protokatechudimethylläthersäure.

Eugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Man lässt langsam 33 Thle. Bromäthyl in eine Mischung von 50 Thln. Eugenol, 17 Thln. KOH und 40 Thln. H_2O eintropfen und kocht einige Zeit am Kühler (WASSERMANN, *A.* 179, 375). — Flüssig. Siedep.: 254° bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0260 bei 0°, = 1,0117 bei 18,5°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Protokatechumethyläthyläthersäure und Essigsäure.

Polymerer Eugenoläthyläther. *Bildung.* Eentsteht bei der Destillation von Eugenoläthyläther (WASSERMANN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sublimirbar. Kaum löslich in Aether.

Eugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_7$. Siedep.: 263—265°; spec. Gew. = 1,0024 bei 16°. Wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in Protokatechumethylpropyläthersäure übergeführt (CAHOURS, *J.* 1877, 580).

Isopropyläther $C_{13}H_{18}O_2$. Siedep.: 252—254°. Spec. Gew. = 0,999 bei 17° (CAHOURS).

Isobutyläther $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_4H_9$. Siedep.: 272—274°; spec. Gew. = 0,985 bei 15° (CAHOURS).

Isoamyläther $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_5H_{11}$. Siedep: 283—285°. Spec. = 0,976 bei 16° (CAHOURS).

Hexyläther $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_6H_{13}$. Siedep.: 296—300° (CAHOURS).

in Alkalien mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe. Sehr ätzend; mit der wässrigen Lösung auf die Haut geschriebene Züge bleiben wochenlang in roth entzündeter Farbe sichtbar (L., Privatmittheilung).

7. **Isohydronaphtochinon** (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichlornaphthydrenglykol mit 30 Thln. Wasser auf 150°. $C_{10}H_8(HClO)_2 = C_{10}H_8O_2 + 2HCl$ (GRIMAUX, *Bl.* 19, 397). — Kleine Nadeln. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Sehr unbeständig. Seine Lösungen, besonders die in Alkalien, röthen sich rasch an der Luft. Reducirt Silbernitrat in der Kälte. In der wässrigen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine Fällung von braungelben Flocken, die sich in Alkalien lösen.

Amidooxynaphtol $C_{10}H_9NO_2 = C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ in saurer Lösung (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 320). — $C_{10}H_9NO_2.HCl$. *Darstellung.* Man behandelt Oximidonaphtol mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich im feuchten Zustande sehr leicht schwarz. Auf Zusatz von NH_3 zum salzsauren Salz scheidet sich rasch Oximidonaphtol ab.

Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO = C_{10}H_5(OH)\langle{}^{NH}_{O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Diimidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\langle{}^{NH}_{NH}$ mit Wasser (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377; GRAEBE, LUDWIG). — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt unter starker Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird von Reduktionsmitteln in Amidooxynaphtol übergeführt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Salzsäure in NH_3 und Oxynaphtochinon $C_{10}H_5(OH)O_2$.

LVI. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Phenole $C_{12}H_{10}O_2$.

1. **α-Diphenol** (o-Diphenol?) $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Diphenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure und einem Harze (das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ liefert), beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, *A.* 156, 93). $2C_6H_5(OH) + O = C_{12}H_8(OH)_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man schmilzt Phenol mit überschüssigem Kali, bis die Masse die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat, dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Ammoniumcarbonatlösung und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird unter einem Druck von 150 mm destillirt, und der bei 310—330° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Man löst diesen Antheil in Wasser, entfernt beigemengte Farbstoffe durch Fällen mit wenig Bleiacetat und schlägt dann die Diphenole durch Bleiessig nieder. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die freien Diphenole durch Krystallisation aus Wasser getrennt (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332). — Lange, feine, platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Diphenyl über.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2.C_{12}H_8$. Flüssig. Siedep.: 310—320° (BARTH).

Sulfonsäure $C_{12}H_8O_2(HSO_3)_2$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenol mit Vitriolöl, bis eben Dämpfe von H_2SO_4 auftreten (BARTH, SCHREDER). — Krystallmasse. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 110°. Liefert beim Schmelzen mit Kali Dibrenzkatechin $C_{12}H_6(OH)_4$. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + xH_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Auch das Bleisalz ist fast unlöslich in Wasser.

2. p-(β-)**Diphenol** (m-Diphenol?) $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Entsteht in viel geringerer Menge als α-Diphenol beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Kleine, flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, und zwar schwerer als α-Diphenol. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist die gleiche wie bei α-Diphenol. Die wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenyl.

Der **Dimethyläther** bildet mikroskopische Krystalle.

3. γ-**Diphenol** p-$OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit (3 Thln.) Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261; DÖBNER, *B.* 9, 130, vgl. *B.* 9, 272). Beim Behandeln von Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$

mit salpetriger Säure (GRIESS *J.* 1866, 461). Bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$ mit Kalk (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 334). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 269—270° (D.), 272° (S., S.). Sublimirt in Schuppen. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Chlorkalk eine sehr vergängliche violette Färbung. Löst sich in Vitriolöl, das eine Spur NO_2 enthält, mit blauer Farbe. Liefert mit HNO_3 einen in NH_3 löslichen Nitrokörper, der aus Alkohol in bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt und eine bei 227° schmelzende Acetylverbindung giebt. PCl_5 erzeugt einen bei 126° schmelzenden Körper (gechlortes Diphenol), Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ (Schmelzp.: 148°) und Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$ (SCHMIDT, SCHULTZ).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Schmelzp.: 159—160°. (SCHMIDT, SCHULTZ). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Dibenzoat $C_{26}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_8$. Krystalle (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Tetrachlordiphenol $C_{12}H_6Cl_4O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.C_6H_2Cl_2.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Diphenol (MAGATTI, *B.* 13, 227). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 233°. Durch Eingießen von rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Tetrachlordiphenol scheiden sich dunkelrothe Schuppen von Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_2O \\ \dot{C}_6H_2Cl_2\dot{O} \end{matrix}$ aus. Dieser Körper ist unschmelzbar und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er löst sich mit schmutzig blutrother Farbe in Vitriolöl, die Lösung entfärbt sich aber bei 110° und scheidet Nadeln ab.

Tetrabromdiphenol $C_{12}H_6Br_4O_2 = OH.C_6H_2Br_2.C_6H_2Br_2.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenol mit Brom (MAGATTI). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetat $C_{16}H_{10}Br_4O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4Br_4$. *Darstellung.* Durch Digeriren von Tetrabromdiphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGATTI). — Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ \dot{C}_6H_2Br_2.\dot{O} \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Tetrabromdiphenol mit rauchender Salpetersäure (MAGATTI). — Dunkelbraunrothe Schuppen. Unschmelzbar; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird bei längerem Erhitzen mit conc. wässeriger, schwefliger Säure in Tetrabromdiphenol zurück verwandelt. Löst sich in Vitriolöl und violetter Farbe, Wasser fällt aus der Lösung einen ziegelrothen Körper.

Diphenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_8 = C_{12}H_6(OH)_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphenol mit rauchender Schwefelsäure (DOEBNER). — $K_2.C_{12}H_8S_2O_8$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_{11} = C_{12}H_5(OH)_2(HSO_3)_3$. (Nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_3O_{12}$). *Bildung.* Entsteht, neben der Tetrasulfonsäure, beim Erwärmen der Lösung von Tetrazodiphenylsulfat (aus Benzidinsulfat und HNO_2 dargestellt) in wenig concentrirter Schwefelsäure (GRIESS, *J.* 1866, 462). Man sättigt die Lösung mit Baryt, verdampft sie zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heißem Wasser. Hierbei geht nur das Trisulfonsäuresalz in Lösung. — $Ba_3(C_{12}H_7S_3O_{11})_2$ (bei 130°). Warzige Aggregate. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12} + 2H_2O$. Unlöslicher Niederschlag. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12}.2PbO$. Unlöslicher Niederschlag.

Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}S_4O_{14} = C_{12}H_4(OH)_2(HSO_3)_4$ (nach GRIESS = $C_{12}H_{12}S_4O_{15}$). *Bildung* und *Darstellung* siehe die Trisulfonsäure. — Die freie Säure bildet Blättchen oder Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $Ba_2.C_{12}H_6S_4O_{14} + 5H_2O$. Prismen; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.C_{12}H_6S_4O_{16}$ (bei 150°). Amorphes Pulver oder Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16}$(= $Pb_3.C_{12}H_4S_4O_{14} + PbO$?). Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16} + 2PbO$. Amorpher Niederschlag.

4. **δ-Diphenol** $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Phenolsulfonsäure (LINCKE, *J. pr.* (2)8, 44) oder o-Phenolsulfonsäure (HERZIG, *B.* 13, 2234) mit Kali. Beim Behandeln von Diphenylin (S. 1234) mit salpetriger Säure (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER, *A.* 207, 357). — Feine Nadeln oder kleine monokline Prismen. Schmelzp.: 161°; Siedep.: 342°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird durch starkes Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94° (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER).

Diphenolderivate von unbekannter Constitution. **Dinitrodiphenol** $C_{12}H_8N_2O_6$ = $OH.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2)OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenol mit einer Lösung von $KMnO_4$ (GOLDSTEIN, Ж. 6, 193). Man setzt so lange $KMnO_4$, zuletzt in verdünnter Lösung, hinzu, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit braun zu werden beginnt. Dann destillirt man das freie o-Nitrophenol ab, löst das gebildete Dinitrodiphenol in Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Alkalien und Erden ist intensiv blutroth gefärbt. — Die Alkalisalze sind amorphe, schwarze, metallgrünglänzende Massen.

Dibenzoat $C_{26}H_{16}N_2O_8$ = $(C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_6(NO_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 191°. Aeufserst wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Benzol (GOLDSTEIN, Ж. 10, 318).

o-Diamidodiphenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2$ = $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Hydrazophenetol $(C_2H_5O).C_6H_4.NH.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$ mit conc. Salzsäure (MÖHLAU, *J. pr.* [2] 19, 383). — *Darstellung.* Man trägt Hydrazophenetol in eine warme Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür ein, kocht einige Zeit und dampft ein. Beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz. — Wird aus den Salzen durch NH_3 in Nadeln oder Blättchen gefällt. Schmelzp.: 117°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert beim Erhitzen mit HJ auf 120° Jodäthyl. Brom scheidet aus der ätherischen Lösung einen moosgrünen Körper ab. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich roth auf Zusatz von Eisenchlorid, $KMnO_4$, Brom oder Chlorkalk. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Tafeln oder lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und in kalter conc. Salzsäure. Reducirt sehr leicht Silber-, Gold- und Platinsalze. — $C_{16}H_{20}N_2O_2(HCl.SnCl_2)_2$. Rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbliche Krystalle. Unlöslich in Alkohol, Aether und kalter, conc. Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$. Nadeln. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, schwer in absol. Alkohol.

Diphenyldisulfhydrat $C_{12}H_8(HS)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leichter in Benzol. — Das Bleisalz ist braunroth.

Diphenyldisulfacetsäure $C_{16}H_{14}S_2O_4$ = $C_{12}H_8(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Diphenyldisulfhydrat mit Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Schiffförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in CS_2, Benzol und Aether. Schmelzp.: 252°.

Amidodiphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{11}NS_2$ = $NH_2.C_6H_3(HS).C_6H_4(HS)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorides der Nitrodiphenyldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylphosphat über Kalk (LESIMPLE, *A.* 138, 376; HOFFMEISTER, *A.* 159, 211) oder von Phenol über Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 398; GRAEBE, *A.* 174, 190). Findet sich in kleiner Menge (zu 0,3%) im „Stuppfett" (s. Idryl S. 1274) (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14). — *Darstellung.* Man mengt 1 Thl. Phenol mit 1½ Thln. Bleioxyd, erhitzt anfangs gelinde, dann stärker, schüttelt das Destillat mit Natronlauge und destillirt den ungelösten Antheil. Was über 300° übergeht, wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE).

Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 273° (HOFFMEISTER); 287—288° (i. D.) (GRAEBE). Dampfdichte 5,97 (ber. = 5,82). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Destillirt unzersetzt über glühenden Zinkstaub. HJ ist bei 250° ohne Wirkung. PCl_5 wirkt erst bei 220° und dann chlorirend ein.

Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14).

Dibromdiphenylenoxyd $C_{12}H_6Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Diphenylenoxyd in CS_2 mit Brom (HOFFMEISTER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether.

Dinitrodiphenylenoxyd $C_{12}H_6(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphe-

nylenoxyd in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Undeutliche Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Eisessig.

Disulfonsäure $C_{12}H_6O(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphenylenoxyd in Vitriolöl (HOFFMEISTER). — Krystallinisch; zerfliefslich. — $Ba.C_{12}H_6S_2O_7 + H_2O$. Nadeln. Die wässrige Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz; sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diphenylensulfid $C_{12}H_8S = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!S$. *Bildung.* Bei wiederholtem Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ durch ein rothglühendes Rohr (STENHOUSE, *A.* 156, 332; GRAEBE, *A.* 174, 185). Das Produkt wird fraktionnirt und der bei 300—330° siedende Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 97°; Siedep.: 332—333° (i, D.) (G.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem und sehr reichlich in Aether und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250—280° nicht verändert.

Diphenylensulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen von Diphenylensulfid mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE; GRAEBE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heifsem Alkohol. Löst sich unzersetzt in heifser, conc. Salpetersäure und in warmem Vitriolöl.

Diphenylendisulfid $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\!>\!C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylsulfid und Thiophenol, bei der trocknen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 149, 252) und bei der Einwirkung von (1 Thl.) P_2S_5 auf (2 Thle.) Phenol (GRAEBE, *A.* 179, 178). Entsteht, neben Phenylsulfid, beim Behandeln von Benzol mit Chlorschwefel, in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 464). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 360° (GRAEBE). Unlöslich in Wasser, löslich in 400 Thln. kaltem Alkohol (STENHOUSE); ziemlich leicht löslich in CS_2, Benzol, Aether. Löst sich unzerrsetzt in warmem Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Liefert bei der Oxydation ein Sulfon. Wird von HJ und Phosphor bei 200° nicht angegrffen. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, sind ohne Einwirkung.

Tetrabromid $C_{12}H_8S_2.Br_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenylendisulfid in CS_2 (STENHOUSE). — Schwarze Prismen. Ziemlich löslich in CS_2 und CCl_4. Verliert das Brom langsam an trockner Luft, rasch und unter Entwickelung von HBr, an feuchter.

Diphenylendisulfon $C_{12}H_8S_2O_4$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenylendisulfid mit Chromsäuregemisch oder besser mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE). — Säulen oder Tafeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Destillirt und sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Benzol. Indifferent. Giebt beim Glühen mit Natronkalk Benzol und etwas Diphenyl.

2. Phenole $C_{13}H_{12}O_2$.

1. **Dioxydiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. **Methyläther** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen einer Lösung von 60 g Anisol $C_6H_5.OCH_3$ und 15 g Methylal in 280 g Eisessig mit einem kalten Gemisch von 36 g Vitriolöl und 280 g Eisessig (TER MEER, *B.* 7, 1200). Nach 24 Stunden neutralisirt man mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Löslich mit rother Farbe in Vitriolöl.

2. **p-Dioxydiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylmethandisulfonsaurem Kalium $CH_2(C_6H_4.SO_3K)_2$ mit 2 Thln. Kali (BECK, *A.* 194, 318). — Blättchen oder feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158°. Sublimirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Wird aus der Lösung in Kali durch CO_2 gefällt. Giebt mit Eisenchlorid, in wässriger Lösung, eine braungelbe Trübung; auch Bleiacetat bewirkt eine Trübung. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Der Aethyläther wird von CrO_3 zu Diäthoxylbenzophenon $CO.(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ oxydirt. — Das Mononatriumsalz $Na.C_{13}H_{11}O_2$ und Dinatriumsalz $Na_2.C_{13}H_{10}O_2$ lösen sich leicht und mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{13}H_{10}O_2$. Kleine Krystalle; unbeständig.

Dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3O)_2.C_{13}H_{10}$. Blätter. Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist vielleicht identisch mit dem Produkt aus Anisol und Methylal (s. oben).

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{13}H_{10}$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 38—39° (BECK). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (BECK).

Dibenzoat $C_{27}H_{20}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Tetrabromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_8Br_4O_2 = CH_2(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Dioxydiphenylmethan und Verdunsten bei niederer Temperatur scheidet sich das Additionsprodukt $C_{13}H_8Br_4O_2$. HBr in gelben Krystallen ab. Dasselbe verliert an der Luft HBr und löst sich in Alkohol unter Bildung von Bromäthyl und Abscheidung von Tetrabromdioxydiphenylmethan (BECK). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 225°. Löslich in Alkohol und Aether.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O_2$.

1. **Dioxydibenzyl** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Schmelzen von Dibenzyldisulfonsäure mit Kali bei höherer Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Blättchen. Schmelzp.: 185°. Sublimirt in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem.

2. **Diphenolaethan** $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Darstellung.* Man lässt auf ein kalt gehaltenes Gemisch von Paraldehyd und etwas überschüssigen Phenol $SnCl_4$ eintropfen, fällt nach beendeter Reaktion mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Der nicht flüchtige Rückstand wird bei 0—10 mm Druck destillirt, das Destillat erst mit Ligroïn gewaschen, dann in kochendem Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt (FABINYI, *B.* 11, 283). — Blättchen (aus heißem Wasser). Krystallisirt aus Benzol in Nadeln von der Formel $2C_{14}H_{14}O_2.C_6H_6$ (?). Schmelzp.: 122°; verkohlt gänzlich bei 230°. Fast unlöslich in Ligroïn. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Reducirt aus verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung, beim Erwärmen, Silber unter Spiegelbildung und Entwickelung von Aldehyd (charakteristisch).

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Aceton.

Diphenoltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Darstellung.* Ein inniges Gemisch von (2 Mol.) Phenol und (1 Mol.) Chloral wird bei 0° mit dem gleichen Volumen eines Gemisches aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Eisessig übergossen. Sobald das Gemisch sich zu erhitzen anfängt, gießt man es in Wasser und digerirt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol-Alkohol um (TER MEER, *B.* 7, 1201). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heißem Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird KCl abgeschieden. Liefert beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub Dioxyphenyläthylen $C_{14}H_{10}(OH)_2$.

Diacetat $C_{18}H_{15}Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_6H_4.C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Diphenoltrichloräthan mit Essigsäureanhydrid (TER MEER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 138°.

4. Dithymol $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O = OH.C_{10}H_{12}.C_{10}H_{12}.OH + H_2O$.

Bildung. Bei der Oxydation von Thymol durch Eisenchloridlösung (DIANIN, *Ж.* 7, 9). — Rhombische Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 162°.

5. Dithymoläthan $C_{22}H_{30}O_2 = CH_3.CH.(C_{10}H_{12}.OH)_2$.

Darstellung. Man versetzt die Lösung von 50 Thln. Thymol in 10 Thln. Paraldehyd allmählich mit einem Gemisch gleicher Volume $CHCl_3$ und $SnCl_4$, giebt dann Wasser hinzu und destillirt (mit Wasser) bis $CHCl_3$ und Thymol abgetrieben sind. Der Rückstand wird aus Benzol umkrystallisirt (STEINER, *B.* 11, 287). — Kleine Nadeln (aus Benzol), große Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in kochendem Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Thymochinon.

Diäthyläther $C_{26}H_{38}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{22}H_{28}$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen alkoholhaltigen Nadeln, die bei 72° schmelzen und bei 100° den Alkohol verlieren. Es bleibt dann eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit porzellanartig wird. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Ligroïn (STEINER).

Diacetat $C_{26}H_{34}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{22}H_{28}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dithymoläthan mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° (STEINER). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heißem Ligroïn.

Dibenzoat $C_{36}H_{38}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{22}H_{28}$. *Darstellung.* Aus Dithymoläthan und Chlor-

benzoyl bei 150° (STEINER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Dithymoltrichloräthan $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung von (2 Mol.) Tymol in (1 Mol.) Chloral mit der 4—5 fachen Menge Vitriolöl, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt ist (JAEGER, *B.* 7, 1197). — Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Spiefsen, die bei 194° schmelzen (JAEGER, *Soc.* 31, 262) und 1 Mol. Alkohol enthalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in Dithymoläthan $C_{22}H_{28}(OH)_2$ und Dithymoläthylen $C_{22}H_{26}(OH)_2$ übergeführt.

LVII. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Phenol $C_{13}H_{10}O_2$.

o-Methylendiphenylenoxyd $C_{13}H_8O = CH_2\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzol und Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$, beim Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°; Siedep.: 300—301° (cor. 315°). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig. Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 180° nicht angegriffen.

2. Diphenoläthylen $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenoltrichloräthan $CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (TER MEER, *B.* 7, 1202). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in CS_2.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}$. Krystalle. Schmelzp.: 213°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

3. Dithymoläthylen $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2:C(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dithymoläthan, beim Kochen von Dithymoltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (JAEGER, *B.* 7, 1198). Das Gemenge beider Phenole wird mit Eisessig behandelt, in welchem Dithymoläthylen löslicher ist; oder man behandelt es mit rothem Blutlaugensalz, dann wird nur Dithymoläthylen oxydirt, und aus dem gebildeten schwerlöslichen Chinhydron lässt sich Dithymoläthylen regeneriren. — Krystallnadeln. Schmelzp.: 170—171° (JAEGER, *Soc.* 31, 263). Liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz Dithymoläthylenchinhydron und mit rothem Blutlaugensalz und Soda Dithymoläthylenchinon.

Dithymoläthylenchinhydron $C_{44}H_{54}O_4$. *Bildung.* Aus Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon. — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Weingeist mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER, *B.* 7, 1199; *Soc.* 31, 263). — Feine, grüne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aufser in Toluol und Chloroform.

Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2 = CH_2:C\langle{C_{10}H_{12}.O \atop C_{10}H_{12}.O}$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Alkohol mit wenig Soda (oder Ammoniumcarbonat) und dann mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER). — Dunkelrothe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich nur in $CHCl_3$ leicht auf. Wird von Säuren und Alkalien rasch zersetzt. Wird von SO_2, oder besser von einem Gemenge von Zinkstaub und Essigsäure, leicht in Dithymoläthylen zurück verwandelt. Vermischt man die Lösungen von Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon, so scheidet sich beim Abdampfen Dithymoläthylenchinhydron ab.

4. β- und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ — s. S. 1051.

LVIII. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$.

Phenole $C_{14}H_{10}O_2$ (Dioxyanthracen) $C_{14}H_8(OH)_2$.

1. **α-Dioxyanthracen** (Chrysazol). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit 5 Thln. KOH, bis die dick gewordene Masse sich wieder verflüssigt (LIEBERMANN, *B.* 12, 185). — Gelbe Blätter oder Nadeln. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Ungemein leicht löslich in Alkohol; die gelbe Lösung fluorescirt

stark blau. Eisenchlorid oder Brom bewirken in der alkoholischen Lösung eine blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen werden beim Erwärmen an der Luft grün. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen orangefarbenen Niederschlag. Das Diacetat wird von CrO_3 in Chrysazindiacetat $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$ übergeführt.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrysazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol-Eisessig). Schmelzp.: 184°.

2. **β-Dioxyanthracen** (Rufol) $OH.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Anthracendisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1615). — Gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Gleicht sehr dem Chrysazol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. In Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung fluorescirt stark blau. CrO_3 und HNO_3 wirken heftig ein, erzeugen aber keine Phtalsäure. Das Diacetylderivat geht bei der Oxydation in Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ über.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°.

Dibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_8$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 263°.

LIX. Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$.

Phenole $C_{16}H_{12}O_2$.

1. **α-Phenylen-α-Naphtylenoxyd** $C_{16}H_{10}O = \begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\!>\!O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phenol und 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. PbO (ARX, *A.* 209, 141). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Sublimirt bei 280° und destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Chloroform, Benzol, CS_2 und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub nicht reducirt. Löst sich in warmem Vitriolöl mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roth wird. Wird von Chromsäure in eine Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (s. u.) übergeführt. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{16}H_{10}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in Benzol; wird von Alkohol zerlegt.

Dichlorphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenylennaphtylenoxyd oder durch Erhitzen desselben mit PCl_5 (ARX). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245°. Aeufserst wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Dibromphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Br_2O$. Weifse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 284°. Löslich in viel Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Wird von Natronlauge nicht angegriffen (ARX).

Dinitrophenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer eisessigsauren Lösung von $C_{16}H_{10}O$ mit Salpetersäure (ARX). — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Aether, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Tetrasulfonsäure $C_{16}H_6O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{16}H_{10}O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (ARX). — Die freie Säure bildet weifse Krystallblättchen. — $Ba_2.C_{16}H_6S_4O_{13} + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dioxyd (Phenylennaphtylenoxydchinon) $C_{16}H_8O_3 = \left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_4O_2\end{matrix}\right\rangle O$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Phenylennaphtylenoxyd mit CrO_3 und Essigsäure (ARX). — Krystallisirt schwer in röthlichgelben Prismen (aus Benzol und Alkohol). Löslich in Vitriolöl mit grüner Fluorescenz. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Isomer mit dem Chinon aus Phenylnaphtylcarbazol (S. 1277).

2. **β-Phenylennaphtylenoxyd** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\!>\!O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel β-Naphtylenoxyd, beim Erhitzen von β-Naphtol mit überschüssigem Phenol und PbO (ARX). Beim Glühen von Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ (aus Phenylnaphtylcarbazol $\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\!>\!NH$ (S. 1277) mit Zinkstaub (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 15). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 296° (A.); 300° (G., K.). Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Eisessig, sehr wenig löslich in heifsem Alkohol oder Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl

mit rosenrother Farbe, die allmählich in blau übergeht. Auf Wasserzusatz wird dann eine orangeroth fluorescirende Lösung erhalten. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure einen röthlichgelben, chinonartigen, in Alkalien löslichen Körper.

LX. Phenol $C_nH_{2n-22}O_2$.

Dioxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzaurin $C_{19}H_{13}O(OH)$ (Produkt der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf Phenol) mit Zink und Salzsäure (Doebner, *B.* 12, 1464). Beim Behandeln von Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit wässriger salpetriger Säure (O. Fischer, *A.* 206, 153). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Löst sich in Alkalien farblos auf. Wird von $K_2Cr_2O_7$, in essigsaurer Lösung, sehr unvollständig in Benzaurin zurückverwandelt. Durch eine alkalische Lösung ron rothem Blutlaugensalz entsteht ein anderes Oxydationsprodukt, das dunkelroth und amorph ist und sich nicht in Alkalien löst.

LXI. Phenole $C_nH_{2n-26}O_2$.

Phenole $C_{20}H_{14}O_2$.

1. **α-Dinaphtol** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Naphtol durch Eisenchlorid (Dianin, *Ж.* 6, 183). — *Darstellung.* Man lässt eine kochend gesättigte, wässrige Lösung von α-Naphtol erkalten und giebt dann allmählich Eisenchloridlösung hinzu, bis der entstandene Niederschlag hell violettroth erscheint. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht, hierauf 2—3 mal mit Benzol ausgekocht und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Silberglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar, zerfällt aber bei der Destillation unter Abscheidung von α-Naphtol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag. Wird von Reduktionmitteln nicht angegriffen.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Längliche, rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 253°. Unlöslich in Alkohol und Aether.

2. **β-Dinaphtol** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtol mit Eisenchloridlösung (Dianin, *Ж.* 6, 187), in ätherischer Lösung (Merz, Weith, *B.* 14, 2345). — Flache Nadeln (aus Alkohol); grofse, schiefe Prismen (aus CS_2 und Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine schwache grünliche Färbung, die beim Erhitzen lebhaft roth und zuletzt braun wird. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Liefert mit Zinkstaub αα-Dinaphtyl (Merz, Weith). Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali.

Monobenzoat $C_{27}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{20}H_{12}.OH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Dibenzoat, beim Behandeln von überschüssigem β-Dinaphtol mit Chlorbenzoyl. Ist in Alkohol löslicher als das Dibenzoat (Dianin). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

α-Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>O$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. α-Naphtol mit 3 Thln. PbO (Knecht, Unzeitig, *A.* 210, 134). Bei längerem Kochen von α-Naphtol an der Luft (Merz, Weith, *A.* 14, 195). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 182—182,5° (M., W.); 184° (K., U.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Wird von Zinkstaub und HJ nicht angegriffen. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 173° (Merz, Weith); 171° (Knecht, Unzeitig). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{20}H_{12}O$ mit 4—5 Thln. PCl_5 (K., U.). — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in CS_2 mit Brom (K., U.). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 287°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig (K., U.).

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in 12 Thln. Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) auf 100° (K., U.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 270°.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{20}H_{12}O$ mit 10 Thln. Vitriolö lauf 100° (K., U.). — Die freie Säure ist krystallinisch. — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung hat eine blaue Fluorescenz.

β-Dinaphtylenoxyd $\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Bleioxyd (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 210, 138). Bei längerem Kochen von β-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 200). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 161° (M., W.); 158° (K., U.). Destillirt unzersetzt. Spärlich löslich in kochendem Weingeist; nicht erheblich löslich in kaltem Eisessig und Benzol. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rosenrother Farbe (α-Dinaphtylenoxyd ist darin unlöslich), die beim Erwärmen rothviolett und dann dunkelblau wird. Auf Wasserzusatz liefert die blaue Lösung eine orangerothe, stark fluorescirende Flüssigkeit.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Weniger beständig als das Pikrat des α-Dinaphtylenoxyds (K., U.). Schmelzp.: 170—171°. (MERZ, WEITH).

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtylenoxyd. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rothbrauner Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas HNO_3 tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die bei längerem Erhitzen roth wird und schließlich fast ganz verschwindet.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 247° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, mit lichtgrüner Farbe, die blau, rothviolett und endlich kirschroth wird.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 221° (K., U.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelgrauer Farbe.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. β-Dinaphtylenoxyd mit 5 Thln. H_2SO_4 auf 100° (K., U.). — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{12} + 2H_2O$. Schuppen, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung fluorescirt stark blauviolett.

Phenole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Phenole $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

1. **Pyrogallol** (Pyrogallussäure). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3(CO_2H) = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (BRACONNOT, *A.* 1, 26; PELOUZE, *A.* 10, 159) und von Buchenholz. Im Buchenholzkreosot finden sich die Dimethyläther des Pyrogallols und seiner Homologen (HOFMANN). Beim Erhitzen von α- oder β-Chlorphenolsulfonsäure mit Aetzkali auf 180—190° (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 136). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 1 Thl. Gallussäure mit 2 Thln. gröblich gepulvertem Bimsstein im CO_2-Strome (LIEBIG, *A.* 101, 48). — 1 Thl. Gallussäure wird mit 3 Thln. Wasser im Bronzedigestor auf 200—210° erhitzt. Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vacuum (LUYNES, ESPERANDIEU, *Z.* 1865, 702). — Dünne Blätter und Nadeln. Schmelzp.: 115°; Siedep.: 210° (PELOUZE). Spec. Gew. = 1,453 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt bitter. Giftig: 2—4 g tödten einen Hund unter denselben Erscheinungen (Sauerstoffentziehung?), wie bei der Phosphorvergiftung (PERSONNE, *Z.* 1869, 728). — Löslich in $2^1/_4$ Thln. Wasser von 13° (BRACONNOT). Löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien absorbirt rasch Sauerstoff und bräunt sich. (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse.) Am wirksamsten ist eine Lösung von je 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,050); bei stärkerer Concentration der Kalilauge wird weniger Sauerstoff absorbirt (WEYL, ZEITLER, *A.* 205, 264). Hierbei entsteht etwas Kohlenoxyd (CALVERT, CLOËZ, *A.* 130, 248). Bei der Absorption von reinem Sauerstoff wird mehr CO gebildet, als bei der Absorption von Luft (BOUSSINGAULT, *A.* 130, 249). — Reducirt

Gold-, Silber- und Quecksilberoxydullösungen (Anwendung des Pyrogallols in der Photographie). Reine Eisenoxydullösungen geben mit Pyrogallol nur eine weiße Trübung, enthält die Eisenlösung aber etwas Eisenoxyd, so entsteht eine blaue Färbung (GMELIN, *Gm.* 5, 803; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 222). Mit überschüssigem Eisenoxydsalz entsteht Pyrogallochinon (Purpurogallin). Dieser Körper bildet sich auch bei der Oxydation von Pyrogallol durch Chromsäure, Silbernitrat, Kaliumhypermanganat, freien Sauerstoff. Wird eine Lösung von Pyrogallol in (3 Mol.) Kalilauge der Wirkung von Ozon ausgesetzt, so entsteht eine zweibasische Säure $C_6H_6O_7$. Mit Brom entsteht Tribrompyrogallol. Chlorgas bildet Leukogallol $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12}$. Mit Chlorjod entstehen bei 300° CCl_4, C_2Cl_6 und CO_2, aber kein Perchlorbenzol (RUOFF). Säurechloride liefern Säurederivate (mit Chloracetyl entsteht Pyrogalloltriacetat). Beim Glühen mit Zinkstaub tritt Benzol auf. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° Pyrogallocarbonsäure $C_7H_6O_5$ und Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$.

Empfindliche Reaktion auf Pyrogallol. Eine wässrige Lösung von Pyrogallol wird durch salpetrige Säure gebräunt (SCHÖNBEIN, *Fr.* 1, 319).

Verhalten des Pyrogallols: RÖSING, *J.* 1857, 315; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 435.

$C_6H_6O_3.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Pyrogallollösung (LUYNES, ESPERANDIEU, *A. Spl.* 6, 252). — Krystalle.

Bleibt eine ammoniakalische Pyrogallollösung 14 Tage lang stehen, so bildet sich braunes Pyrogallein $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$, das mit vielen Metalloxyden Niederschläge giebt (RÖSING, *J.* 1858, 259).

$C_6H_6O_3.PbO$. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallolammoniak mit Bleinitrat (BERZELIUS). — Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit starkem Ammoniak in das Salz $C_6H_6O_3.3PbO$ über. — $4C_6H_6O_3.3PbO$. *Bildung.* Beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker (STENHOUSE, *A.* 45, 4). — $C_6H_5(SbO)O_3$. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallol mit Brechweinstein (RÖSING, *J.* 1858, 258). — Blättchen.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot (HOFMANN, *B.* 11, 333). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallol mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Jodmethyl auf 150—160° (HOFMANN). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 253°. Die Alkalisalze bräunen sich nicht an der Luft. Zerfällt mit conc. Salzsäure bei 100° in Chlormethyl und Pyrogallol. Geht beim Behandeln mit Kaliumdichromat und Essigsäure oder mit Chlor, Salpetersäure, Eisenchlorid u. s. w. in Cörulignon $C_{12}H_4O_2(OCH_3)_4$ (S. 1373) über.

Aethyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aetzkali und (3 Mol.) äthylschwefelsaurem Kalium und absolutem Alkohol auf 100° entstehen alle drei Pyrogalloläthyläther (BENEDIKT, *B.* 9, 125). — Das Rohprodukt wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser und behandelt ihn dann mit einer unzureichenden Menge Natron. Hierbei löst sich nur der Monoäthyläther. Das Ungelöste schüttelt man mit viel überschüssiger Kalilauge, wodurch der Triäthyläther gefällt wird, der Diäthyläther aber in Lösung geht (HOFMANN, *B.* 11, 798). — Besser ist es, das Gemisch der 3 Aether mit Wasser zu destilliren, wodurch aller Triäthyläther und ein Theil des Diäthyläthers übergehen; diese beiden Verbindungen werden aus dem Destillate durch Schütteln mit Aether gewonnen. Den nicht flüchtigen Rückstand schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit Benzol aus und destillirt ihn endlich, wobei noch Pyrogallussäureäther übergehen. Die verschiedenen Destillate scheiden beim Stehen Krystalle von Mono- und Diäthyläther aus, die man mit kaltem Benzol behandelt. Dadurch geht der Diäthyläther in Lösung, den man aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Den Monoäthyläther krystallisirt man aus heißem Benzol um. Die Antheile, welche den Triäthyläther enthalten, behandelt man mit Kalilauge (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 212). — Nadeln. Schmelzp.: 95° (B.) Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. Giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blauviolette Färbung. Wird von Oxydationsmitteln heftig angegriffen. Die alkoholischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung entsteht Mononitropyrogalloläthyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung* und *Darstellung* siehe den Monoäthyläther. — Krystalle (aus sehr schwachem Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOFMANN). Siedep.: 262° (BENEDIKT). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in verdünntem, kaltem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Lösung in Natronlauge bräunt sich nicht an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln in Aethylcörulignon $C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$ übergeführt. Salpetrige Säure, in die ätherische Lösung des Aethyläthers geleitet, erzeugt Nitropyrogalloldiäthyläther und salpetersauren Aethylcedriret (s. 6 atomige Phenole S. 1373).

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Siehe den Monoäthyläther (HOFMANN). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 39°. Unlöslich in Alkalien. Wird von Oxydationsmitteln (rauchender Salpetersäure) lebhaft angegriffen.

Aethylenäther $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_3.O_2.C_2H_4$. *Bildung.* Durch Digeriren von (2 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aethylenbromid, (6 Mol.) KOH und Alkohol bei 100° (MAGATTI, *B.* 12, 1860). Das Produkt wird destillirt, das Destillat in Aether gelöst und dann mit Natronlauge geschüttelt. Hierbei geht der Aethylenäther in Lösung. — Oel. Siedep.: 267°. Riecht stark nach Buchenholztheer. Löst sich in Alkalien. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung des Aethers in CS_2 entstehen bromhaltige, bei 67° schmelzende Tafeln.

Pyrogallolanhydrid $C_{24}H_{14}O_7 = 2C_{12}H_6O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallol oder Eichenroth (?) mit rauchender Salzsäure auf 160—180° (BÖTTINGER, *A.* 202, 280). — Schwarzes Pulver. Ist im reinen Zustande unlöslich in heißem Wasser oder Alkohol. Löslich in Natronlauge. Wandelt thierische Haut in schwarz gefärbtes Leder um.

Pyrogalloltriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Pyrogallol und Chloracetyl (NACHBAUR, *A.* 107, 244). — Krystalle. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser.

Dimethylätheracetat $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Pyrogalloldimethyläther und Essigsäureanhydrid bei 100° (HOFMANN, *B.* 11, 337). — Zähe Masse. Geht beim Behandeln mit Chromsäurelösung in das Chinon $C_8H_8O_4$ über (s. Propylpyrogallol S. 1368).

Pyrogallotriglykolsäure $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O.CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Man schmilzt 12 Thle. Pyrogallol und 30 Thln. Monochloressigsäure zusammen und giebt allmählich 200 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu und kocht längere Zeit. Dann setzt man verd. Salzsäure hinzu und krystallisirt die gefällte Säure aus Wasser um. $C_6H_6O_3 + 3C_2H_3ClO_2 = C_{12}H_{12}O_9 + 3HCl$ (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 398). — Lange, rhombische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 75,5 Thln. Wasser von 14,5°. — $K_3.C_{12}H_9O_9$ (bei 110°). Zerfließlich, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt auf Zusatz von Essigsäure das krystallinische, in kaltem Wasser lösliche Salz $K.C_{12}H_{11}O_9 + H_2O$.

Pyrogallolcarbonäthyläther $C_9H_8O_4 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit festem Kali und Chlorameisenester. $C_6H_3(OK)_3 + 3Cl.CO_2.C_2H_5 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5) + (C_2H_5)_2CO_3 + 3KCl + CO_2$ (BENDER, *B.* 13, 698). — Permutterglänzende Schüppchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wird durch conc. HCl bei 200° und durch Natronlauge, schon in der Kälte, verseift. Liefert beim Erhitzen mit Anilin Pyrogalloläthyläther und Carbanilid. $C_9H_8O_4 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(OH)_2(OC_2H_5) + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Pyrogalloldibenzoat $C_{20}H_{14}O_5(?) = (OH)C_6H_3(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Pyrogallol und Chlorbenzoyl (NACHBAUR). — Harzig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylätherbenzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Schmelzp.: 118° (HOFMANN, *B.* 12, 1373).

Aethylenätherbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(O_2.C_2H_4)$. *Bildung.* Aus dem Aethylenäther und Benzoylchlorid (MAGATTI, *B.* 12, 1862). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Pyrogallolcyanid $(C_6H_6O_3.CN)_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine wässrige Pyrogallollösung (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 326). — Krystallinischer Niederschlag. Wenig beständig. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure in Pyrogallol, CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure.

Pyrogallol und Chlor. 1. **Mairogallol** $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in ein abgekühltes Gemisch von 5 g Pyrogallol und 10 ccm Eisessig, bis eine hell orangerothe Lösung entsteht. Dann wird die Flüssigkeit auf 70° erhitzt und noch 20 Min. lang Chlor durchgeleitet, die Flüssigkeit rasch abgekühlt, 3 ccm conc. Salzsäure hinzugefügt und noch 1 Stunde lang Chlor durchgeleitet. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und aus (5 Thln.) kochendem Eisessig umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 179, 237). — Orthorhombische Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, ungemein leicht in Aether, fast unlöslich in kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,045), unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig.

2. **Leukogallol** $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$. *Darstellung.* Ein Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig wird in der Kälte mit Chlor gesättigt, dann fügt man 5 ccm conc. Salzsäure hinzu und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch. Der entstandene Niederschlag wird mit

Benzol gewaschen, in Aether gelöst und die filtrirte ätherische Lösung mit $1/_3$ Vol. Benzol vermischt (STENHOUSE, GROVES). — Krystallinische Krusten, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt unter Entwickelung von HCl und Wasser bei 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in kochendem Benzol.

Pyrogallol und Brom. 1. **Tribrompyrogallol** $C_6Br_3(OH)_3$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250). — Glänzende, flache Nadeln des rhombischen Systems. Löslich in heifsem Wasser.

2. **Xanthogallol** $C_{18}H_4Br_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 177, 191). — *Darstellung.* Man trägt nach und nach 1 Thl. Pyrogallol in 1 Thl. Brom ein, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu, schüttelt um bis zu völliger Lösung, und erwärmt 10 Min. lang auf 70—80°. Der Niederschlag wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, schwerer in Ligroïn. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser.

3. **Verbindung** $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthogallol. $C_{18}H_4Br_{14}O_6 + 3NaOH = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 3NaBr$ (STENHOUSE). — *Darstellung.* Man schüttelt eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Xanthogallol in 10 Thln. Aether mit 2 Thln. einer kaltgesättigten Sodalösung. Es scheidet sich das Natriumsalz ab, das man in 8 Thln. Wasser vertheilt und durch verd. Schwefelsäure zersetzt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Löslich in heifsem Benzol und CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Zersetzt sich mit der Zeit. Verhält sich wie eine Säure. — Das Natriumsalz bildet hellgelbe Blättchen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht in Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Mit Metallsalzen giebt das Natriumsalz Niederschläge.

Nitropyrogallol $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 0° salpetrige Säure in eine Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether, bis CO_2 zu entweichen beginnt. Dann schüttelt man mit Eiswasser, lässt den Aether freiwillig verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus kochendem Wasser um (BARTH, *M.* 1, 882). — Lange, dünne, bräunlichgelbe Nadeln oder dicke, rhombische Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt mit Kalkwasser eine tiefdunkelrothe, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Aethyläther $C_8H_9NO_5 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogallolmonoäthyläther mit salpetriger Säure (s. Resorcin S. 1324) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 214). — Goldgelbe Blättchen oder flache Nadeln. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird matt und schmilzt dann bei 139°. Löslich in Alkalien mit rother Farbe.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogalloldiäthyläther mit salpetriger Säure (WESELSKY, BENEDIKT). — Fast weifse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dinitrotripyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Pyrogalloltriäthyläther mit einer Lösung von Salpetersäure in Eisessig (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°.

Trinitropyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{15}N_3O_9 = C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Pyrogalloltriäthyläther mit conc. Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Gelbliche Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93°.

Amidopyrogallol $C_6H_7NO_3 = C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. *Darstellung.* Aus Nitropyrogallol mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *M.* 1, 884). — Oxydirt sich äufserst leicht. Schüttelt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaue Färbung. — $C_6H_5(NH_2)O_3.HCl$. Bräunliche Nadeln. Zersetzt sich, in wässriger Lösung, rasch unter Abscheidung blauer Flocken.

Azobenzolpyrogallol $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Pyrogallollösung mit Diazobenzolnitrat (STEBBINS, *B.* 13, 44). — Kleine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

Pyrogallolschwefelsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_2.C_6H_3(SO_4H)$. *Darstellung.* In eine abgekühlte Lösung von 33 Thln. Kali in 33 Thln. Wasser werden 25 g Pyrogallol eingetragen und hierauf 70 Thle. fein gepulvertes $K_2S_2O_7$. Man digerirt 2—3 Stunden lang bei 60°, neutralisirt dann nahezu mit K_2CO_3 und giebt das doppelte Volumen absoluten Alkohols hinzu. Man filtrirt, setzt zum Filtrat absoluten Alkohol, so lange noch Flocken gefällt werden, filtrirt abermals und fällt mit Aether das pyrogallolschwefelsaure Salz aus (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $C_6H_5SO_6.K$. Nadeln.

Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Pyrogallol und Schwefelsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in Blau und bei mehr Alkali in Rothviolett übergeht.

Pyrogallolsulfonsäure $C_6H_6SO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (OH)_3.C_6H_2(SO_3H) + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Pyrogallol in Schwefelsäure (PERSONNE, *Bl.* 12, 169; 20, 531). — *Darstellung.* Man reibt 25 g Pyrogallol mit 10 ccm $H_2S_2O_7$ zusammen, erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbade und presst die gebildete Sulfonsäure zwischen Thonplatten ab (SCHIFF, *A.* 178, 179). — Sehr hygroskopische Krystalle. Giebt beim Schmelzen mit Kali blos Pyrogallol (?). Beim Erhitzen mit trockener Arsensäure auf 150° entsteht Gallhumin $C_6H_4O_3$. Zersetzt sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyrogalloltriacetat und in ein in Alkohol kaum lösliches, orangefarbenes Krystallpulver [Acetgallhumin $C_6H_3(C_2H_3O)O_2$?]. — $C_6H_5SO_6.K + 2H_2O$. Große, rhombische Prismen, sehr löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung.

Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = C_6H_2(OH)_3.SO_2.OC_6H_2(OH)_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallolsulfonsäure mit 6—8 Thln. $POCl_3$ auf 60° und dann auf 90—100° (SCHIFF). Man reinigt das Produkt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure. — Flockige Masse. Sehr löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Pyrogallolsulfonsäure über.

Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid entsteht das **Pentacetylanhydrid** $C_{12}H_5(C_2H_3O)_5S_2O_{11}$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, orangerothen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkalien. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ohne Zusatz von Essigsäure, auf das Anhydrid scheint ein Tetracetylderivat $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4S_2O_{11}$ zu entstehen.

Pyrogalloldisulfonsäure $(OH)_3C_6H(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pyrogallol (?) (PERSONNE).

Pyrogallol und Aldehyde. 1. **Pyrogallol** und **Ameisenaldehyd.** Löst man Pyrogallol in nicht überschüssigem, wässerigem Methylenacetat, so erstarrt die Flüssigkeit, auf Zusatz von ganz conc. Salzsäure, sehr bald zu einem Brei durch Ausscheidung eines amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht er in kleine Nadeln über, die in Wasser so gut wie unlöslich sind (BAEYER, *B.* 5, 1096).

2. **Pyrogallol, Acetaldehyd** und conc. HCl: BAEYER, *B.* 5, 26.

3. **Pyrogallol** und **Furfurol** verbinden sich beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure zu einer indigblauen Substanz, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst und daraus durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird (BAEYER, *B.* 5, 26).

2. **Phloroglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$(OH : OH : OH = 1 : 3 : 5) (?). *Bildung.* Bei der Spaltung des Phloretins mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 96, 120). Beim Schmelzen von Quercetin (HLASIWETZ, *A.* 112, 98, nach GRIMAUX entsteht hierbei isomeres Querciglucin), Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 357), Catechin, Kino (HLASIWETZ, *A.* 134, 118), Gummigutt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68), Scoparin (HLASIWETZ, *A.* 138, 190), Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283) mit Kali. Beim Behandeln von Morin $C_{12}H_8O_5$ mit Natriumamalgam oder mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 143, 297). Beim Schmelzen von Phenoltrisulfonsäure oder Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417, siehe Phenoglucin S. 1367), Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503) mit Natron. — *Darstellung.* Aus Maclurin (Abfall der Fabrikation von Gelbholzextrakt). Man schmilzt 1 Thl. Maclurin mit 3 Thln. Kali und etwas Wasser, bis die Masse breiig zu werden anfängt. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Dadurch wird die Protokatechusäure abgeschieden und das Phloroglucin bleibt allein in Lösung. Das Filtrat vom Bleiniederschlage behandelt man mit H_2S und verdunstet die Lösung oder schüttelt sie mit Aether aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 358; BENEDIKT, *A.* 185, 114). — Aus Resorcin. Man schmilzt 1 Thl. Resorcin etwa 25 Minuten lang mit 6 Thln. Aetznatron, bis die stürmische Gasentwickelung nachlässt, und die Masse hell chokoladenfarbig geworden ist. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das ausgeschiedene Phloroglucin umkrystallisirt (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). Etwa beigemengtes Resorcin entfernt man durch Erhitzen des von Zeit zu Zeit angefeuchteten Phloroglucins auf 100°, wobei Resorcin wegsublimirt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). — Große, rhombische Tafeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419); 209° (TIEMANN, WILL). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süßlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung zum Theil durch NaCl gefällt. Lässt sich aus alkalischen Lösungen durch Aether leichter ausziehen,

als aus sauren (T., W.). Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Alkalien (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). Giebt mit Metallsalzen keine Fällung, blos Bleiessig bewirkt einen Niederschlag. Verbindet sich mit Ammoniak zu Phloramin. Wird beim Erhitzen für sich oder mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure in Phlorglucid $C_{12}H_{10}O_5$ übergeführt. Chlor, in eine wässerige Phloroglucinlösung geleitet, bildet Dichloressigsäure. $C_6H_6O_3 + 12Cl + 3H_2O = 3C_2H_2Cl_2O_2 + 6HCl$ (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132). (Dies spricht dafür, dass die Hydroxyle im Phloroglucin symmetrisch vertheilt sind. BENEDIKT, *B.* 8, 607.) Brom erzeugt Tribromphloroglucin und dann Phlorobromin C_6HBr_9O. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrophloroglucin, concentrirte liefert Oxalsäure.

Empfindliche Reaktion auf Phloroglucin. Man mischt stark verdünnte, wässerige Lösungen von Phloroglucin und Anilinnitrat mit Kaliumnitrit. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein zinnoberrother Niederschlag von Azobenzolphloroglucin ab (WESELSKY, *B.* 8, 967; 9, 216).

$C_6H_6O_3.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen von Phloroglucin mit Bleiessig.

Phloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phloroglucin, Alkohol und Jodäthyl bei 100° (BENEDIKT, *A.* 178, 97). — Schwere Flüssigkeit. Destillirbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Phloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Phloroglucin und Chloracetyl (HLASIWETZ, *A.* 119, 201). — Kleine Prismen (aus Alkohol), unlöslich in Wasser.

Tribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = C_6H_3(C_7H_5O_2)_3$. Kleine glänzende Schuppen, fast unlöslich in kochendem Alkohol (HLASIWETZ).

Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) oder mit Salzsäure auf 140° (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594). Beim Erhitzen von Phloroglucin für sich (PICCARD, *B.* 7, 891), mit Phloretinsäure, mit Protokatechusäure (BENEDIKT, *A.* 185, 118) oder mit $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 172, 358). — Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Wenig löslich in heißem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Tribromphloroglucin $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phloroglucin mit Bromwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 702). — Prismatische Krystalle. Zerfällt beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in Tribromdinitropropionsäure, CO_2, NO und N_2O_3 (BENEDIKT, *A.* 184, 255). $C_6H_3Br_3O_3 + 6HNO_3 = C_3HBr_3(NO_2)_2O_2 + 3CO_2 + 2NO + N_2O_3 + 4H_2O$.

Phlorobromin C_6HBr_9O. *Darstellung.* Man trägt in eine wässerige Lösung von 1 Thl. Phloroglucin nach und nach 10 Thle. Brom ein, gießt nach einigen Stunden die Flüssigkeit ab und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 189, 165). $C_6H_6O_3 + 10Br = C_6HBr_9O + HBr + 2H_2O$. — Glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 152°. Wird von kochender Kalilauge, Natriumamalgam und conc. Salpetersäure nicht angegriffen. Unlöslich in Wasser. Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton C_3HBr_5O.

Uebergießt man Phlorobromin mit wässerigem Ammoniak, so fällt Bromoform nieder, während ein amidartiger Körper $C_5H_4Br_6N_2$ gelöst bleibt. Man gewinnt diesen durch Ansäuren der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Er krystallisirt aus Wasser in großen Krystallen. Schmelzp.: 124°. Unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in NH_3 und Bromoform. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° zerfällt er in NH_3 und eine Säure. Die Bildung dieses Säureamids (?) ergiebt sich aus der Gleichung: $C_6HBr_9O + 2NH_3 = C_5H_4Br_6N_2 + CHBr_3 + H_2O$.

Trinitrosophloroglucin $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_3$. *Darstellung.* Zu einer 8—9° warmen Lösung von 10 g Phloroglucin in 300 ccm Wasser und 12 g Eisessig fügt man etwas Aether und dann eine conc., abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fällt das neutrale Kaliumsalz durch Alkohol (BENEDIKT, *B.* 11, 1375). — Das freie Trinitrosophloroglucin erhält man durch Zerlegen des Bleisalzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Es bildet warzig gruppirte Nadeln; löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. — $K_3.C_6N_3O_6$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Kalilauge, unlöslich in schwachem Alkohol. Explodirt beim Erhitzen über 130° oder beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. — Das **Bleisalz**, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen zimmtbraun wird und beim Erhitzen äußerst heftig explodirt.

Nitrophloroglucin $C_6H_5NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von

Phloroglucin mit schwacher Salpetersäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 200). — Rothgelbe Schuppen oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3N_3O_9 + H_2O = C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* Man trägt, in sehr kleinen Antheilen, Trinitrosophloroglucinkalium in ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und conc. Schwefelsäure ein, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (BENEDIKT, *B.* 11, 1376). — Gelbe, hexagonale Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser, beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 158° und explodirt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt stark gelb. — $K_3.C_6N_3O_9$. Orangerothe Nadeln. — $K_2H.C_6N_3O_9$. Tiefgelbe Krystalle. — $KH_2.C_6N_3O_9 + H_2O$. Sehr feine schwefelgelbe Nadeln. Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Baryumsalz bildet mikroskopische, gelbe Nadeln; es ist in siedendem Wasser unlöslich.

Phloroglucinsulfonsäure $C_6H_2(OH)_3(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von entwässertem Phloroglucin mit der theoretischen Menge Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ (SCHIFF, *A.* 178, 191). — $C_6H_5SO_6.K$ (bei 100°). Lange, abgeplattete Nadeln (aus wässrigem Weingeist). — Das Ca- und Ba-Salz sind krystallisirbar und leicht löslich.

Anhydride. Beim Erwärmen von Phloroglucinsulfonsäure mit $POCl_3$ entstehen 2 Anhydride. Man wäscht das Produkt mit wasserfreiem Aether, dann mit Eiswasser und behandelt schließlich mit Wasser bei 50—60°. Hierbei geht das Hauptprodukt $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ in Lösung, während das zweite Anhydrid $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ungelöst bleibt (SCHIFF).

Das **Anhydrid** $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ verhält sich ganz wie Gerbsäure. Es bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure, Salze u. s. w. ausgefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es in Phloroglucinsulfonsäure über.

Das **Anhydrid** $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ist ein gelbes Pulver; es löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ über.

Bei der Einwirkung von $H_2S_2O_7$ und dann von $POCl_3$ auf Phloroglucin beobachtete SCHIFF auch die Bildung eines **Anhydrides** $C_{24}H_{18}S_3O_{15}$.

Phloramin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phloroglucin in NH_3 oder beim Ueberleiten von NH_3 über Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). — *Darstellung.* Man löst (in einer Schale) 10 g Phloroglucin in 50 ccm Ammoniak und krystallisirt die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Sehr dünne, glimmerartig glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Wasser. Reducirt Silbersalze. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft schnell braun. Wird von Alkalien allmählich zersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure, deren (lösliches) Baryumsalz mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung giebt. — $C_6H_7NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln oder blättchenförmige Krystalle. — $C_6H_7NO_2.NHO_3$ (bei 100°). Bronzefarbene Blättchen oder Nadeln. — $(C_6H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln, löslich in Alkohol.

Phloreïn $C_{18}H_{11}NO_7$. *Darstellung.* Je 4 g wasserfreies Phloroglucin werden in 300 ccm entwässerten Aether gelöst und mit 4 ccm salpetriger Salpetersäure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25 gesättigt mit den Dämpfen aus As_2O_3 und Salpetersäure) versetzt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Wasser gewaschen und dann unter einer Aetherschicht mit Zink und verd. Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Reduktionsprodukt zieht man durch Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in NH_3 und fällt die Lösung mit verd. Salzsäure (BENEDIKT, *A.* 178, 93). — Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit tiefbrauner Farbe und in Alkalien mit Purpurfarbe. Wird beim Erwärmen, mit Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin. Wird von Zink und Schwefelsäure in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das sich in Aether löst, an der Luft aber sofort wieder in Phloreïn übergeht.

Phloroglucin und Diazokörper (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 226). **Azobenzolphloroglucin** $C_{18}H_{14}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen stark verdünnter Lösungen von Phloroglucin, Anilinnitrat und Kaliumnitrit; beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von (1 Mol.) Phloroglucin und (2 Mol.) Diazoamidobenzol. — Goldbraune, mikroskopische Blättchen. Löst sich in conc. Schwefelsäure unzersetzt mit rubinrother Farbe.

Phloroglucin-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_6 = (OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4(SO_3H)$. *Bildung.* Das Natronsalz entsteht beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Phloroglucinlösung (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 240). — Die freie Säure bildet gelbe,

metallglänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in Amidophloroglucin und p-Anilinsulfonsäure. — $Na.C_{12}H_9N_2SO_6$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbene Blättchen.

Phloroglucin-p-Azotoluol $C_{20}H_{18}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. — *Darstellung.* Wie das Benzolderivat. — Lange, feine, rothe Nadeln. In conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löslich (W., B.).

Phloroglucin-p-Azophenol. *Bildung.* p-Diazophenolnitrat und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, der aus 2 Verbindungen besteht, von denen nur die eine in Weingeist löslich ist (W., B.).

a. In Alkohol lösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4(OH) + 3H_2O$. Rothes, krystallinisches Pulver; in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit dunkelorangerother Farbe löslich.

b. In Alkohol unlösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4(OH)$. Grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und wird daraus durch Wasser als rother Niederschlag gefällt.

3. **Oenoglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Farbstoffes aus dem Rothweine von CARIGNANE mit Aetzkali (GAUTIER, *Bl.* 33, 584). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Aehnelt dem Phloroglucin. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt (wasserfrei) bei 208,5°. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung. Wird nur von Bleiessig gefällt. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an der Luft ohne Rothfärbung. Bromwasser erzeugt einen gelblichweißen Niederschlag. Giebt mit Eisenchlorid nur eine vorübergehende, schwache, violette Färbung.

4. **Quercighucin** $3C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Quercetin mit Aetzkali (GRIMAUX, *Bl.* 33, 585). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verhält sich ganz wie Phloroglucin, schmeckt aber kaum süßs, ist weniger in Wasser löslich als Phloroglucin und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Schmelzp.: 174°.

5. **Phenoglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Phenol mit Natron (GRIMAUX, *Bl.* 33, 585). — Große Prismen (aus Wasser). Sehr süßs. Schmelzp.: 200,5°. Giebt mit Eisenchlorid nur schwer eine schwache, violette Färbung.

2. Phenole $C_7H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_3$.

1. **Methylpyrogallol.** *Vorkommen.* Als Dimethyläther $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ im Buchentheerkreosot (HOFMANN, *B.* 12, 1371). — *Darstellung.* Der in Alkalien lösliche, bei 255—270° siedende Antheil des Buchenholzkreosotes wird mit Chlorbenzoyl behandelt und die erhaltenen Benzoylverbindungen des Pyrogalloldimethyläthers, des Propylpyrogallol- und des Methylpyrogalloldimethyläthers durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol getrennt. Das Benzoylderivat wird durch Alkalien verseift und der Methylpyrogalloldimethyläther mit conc. Salzsäure auf 150—160° erhitzt. — Krystalle. Schmelzp.: 129°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Giebt mit Eisenvitriol dieselbe bläuliche Reaktion wie Pyrogallol.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 36°: Siedep.: 265° (HOFMANN).

Dimethylätherbenzoat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3.C_6H_2(C_7H_5O_2).(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 118—119° (H.).

Dibrommethylpyrogalloldimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6Br_2(OH)(OCH_3)_2$. — *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in CS_2 mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (H.).

2. **Phenol** $C_7H_8O_3$.

Dichlorderivat $C_7H_6Cl_2O_3$ — s. Trichlororcin S. 1342.

3. **Trioxyisoxylol** $C_8H_{10}O_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_6H(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in mit Wasser übergossenes Oxyisoxylochinon $(CH_3)_2.C_6H(OH)O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 37). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 88—90°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 121—122°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung geht Trioxyisoxylol größtentheils in ein dunkles Chinhydron über. Die wässrige Lösung färbt die Haut nach kurzer Zeit stark rothbraun. Giebt mit Bleizucker einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in verd. Essigsäure löst. Geht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) sehr leicht in Trioxyisoxylol über. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Isoxylol.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_8H_7O_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Aus Trioxyisoxylol und Acetyl-

chlorid (F. S.). — Groſse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, sehr leicht in heiſsem Alkohol, schwer in kaltem.

4. **Propylpyrogallol** $C_9H_{12}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)_3$. *Vorkommen.* Der Dimethyläther $C_9H_{10}(CH_3O)_2O$ ist in der bei 285° siedenden Portion des Buchenholzkreosotes enthalten. Wird derselbe mit conc. Salzsäure auf 130° erhitzt, so zerfällt er in Chrommethyl und Propylpyrogallol (HOFMANN, *B.* 8, 67; 11, 329). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, äuſserst leicht in Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung wird schnell dunkel.

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 285°. Bildet mit den Alkalien krystallinische Salze. Geht durch Oxydation in Dioxychinondimethyläther $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ über (H.).

Dimethylätheracetat $C_{13}H_{18}O_4 = C_3H_7.C_6H_2(C_2H_3O_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Dimethyläther und Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser.

Dimethylätherbenzoat. Schmelzp.: 91° (H.).

Dibromdimethyläther $C_{11}H_{14}Br_2O_3$. Bei 108—109° schmelzende Krystalle (H.).

Dibromdimethylätheracetat $C_{13}H_{16}Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln des Dimethylätheracetates mit Brom. — Schmelzp.: 101,5—102,5° (H.).

LXIII. Phenol $C_nH_{2n-12}O_3$.

Trioxynaphtalin $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxynaphtachinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 324). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Löst sich in Wasser schwerer als in Alkohol und Aether. Auſserordentlich leicht oxydirbar; wirkt daher stark reducirend. Absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft Sauerstoff und geht dabei in Oxynaphtochinon über.

LXIV. Phenole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. **Triphenolmethan** (Leukaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Triphenolcarbinol (Aurin) $OH.C(C_6H_4.OH)_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Essigsäure (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 286). — Farblose Prismen (aus Essigsäure). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Färbt sich rasch an der Luft. Die Lösung in Alkalien färbt sich, auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz, tief roth, ohne dass dabei Aurin gebildet wird. (Vrgl. ZULKOWSKY, *A.* 194, 136). Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht ein amorpher, hellrother Körper $C_{19}H_{14}O_4$ (ZULKOWSKY, *A.* 202, 198).

Triacetat $C_{25}H_{22}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{19}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Leukaurin mit Acetylchlorid (DALE, SCHORLEMMER) oder mit Essigsäureanhydrid (ZULKOWSKY, *A.* 202, 197). — Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tribenzoat $C_{40}H_{28}O_6 = (C_7H_5O_2)_3.C_{19}H_{13}$. Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Benzol (DALE, SCHORLEMMER).

2. **Diphenolkresolmethan** (Leukorosolsäure) $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure $C_{20}H_{14}O(OH)_2$ mit Zinkstaub (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 198). — Säulenförmige Krystalle oder Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt bei der Oxydation durch Eisenchlorid keine Rosolsäure.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser; ziemlich reichlich löslich in heiſsem Alkohol, wenig in kaltem. — Entsteht auch beim Erhitzen von Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° (GRAEBE, CARO).

Tetrabromleukorosolsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tetrabromrosolsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (GRAEBE, CARO). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

Phenole mit 4 Atomen Sauerstoff.

LXV. Phenole $C_nH_{2n-6}O_4$.

Tetraoxybenzol $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (OH)_2C_6H_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chinons $C_8H_8O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ [Oxydationsprodukt von Propylpyrogalloldimethyläther $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$] (HOFMANN, *B.* 8, 67; *B.* 11, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Geht durch Oxydation glatt in das Chinon $C_8H_8O_4$ über.

Acetylderivat. *Bildung.* Beim Behandeln des Dimethyläthers mit Essigsäure entsteht ein bei 132—133° schmelzendes, krystallisirtes Acetylderivat, das sich in conc. Schwefelsäure mit laubgrüner Farbe löst. — Wirkt Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl auf den Dimethyläther ein, so resultirt ebenfalls ein krystallisirtes Acetylderivat, das aber bei 128° schmilzt und sich in conc. Schwefelsäure nicht mit grüner Farbe löst (HOFMANN, *B.* 11, 333).

Dimethylätherdibenzoat $C_{22}H_{18}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Dimethyläther und Chlorbenzoyl (HOFMANN). — Schmelzp.: 245°. In Alkohol äuſserst schwer löslich.

Dichlortetraoxybenzol (Hydrochloranilsäure) $C_6H_4Cl_2O_4 = C_6Cl_2(OH)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ mit wässriger, schwefliger Säure auf 100° oder beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam und Salzsäure oder besser mit Zinn und Salzsäure (KOCH, *Z.* 1868, 203; GRAEBE, *A.* 146, 32). — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie geht an feuchter Luft oder durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure über. Reducirt Silberlösungen. Wird von conc. H_2SO_4 zersetzt. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $C_6Cl_4(OH)_2 = C_6Cl_2(OH)_2.Cl_2$ (?), das sich in Wasser löst, in Nadeln krystallisirt und durch Wasser oder Alkohol sehr langsam in Chloranilsäure übergeht. Es ist isomer mit Tetrachlorhydrochinon.

Tetracetat $C_{14}H_{12}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Aus Hydrochloranilsäure und Chloracetyl bei 100° (GRAEBE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsaures Kalium.

Tetraoxybenzoldisulfonsäure $C_6(OH)_4(SO_3H)_2$ — s. Hydroeuthiochronsäure S. 1339.

LXVI. Phenol $C_nH_{2n-8}O_4$.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$ — siehe Naphtalin S. 1200.

LXVII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$.

Phenole $C_{12}H_{10}O_4$.

1. **Dibrenzkatechin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der α-Diphenolsulfonsäure $C_{12}H_8O_2(HSO_3)_2$ mit überschüssigem Aetzkali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar. Sehr leicht zersetzbar. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig einer verdünnten Sodalösung dunkelblau, dann violott und endlich durch mehr Sodalösung roth wird. (Empfindliche Reaktion).

2. **Diresorcin** $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Resorcin oder Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). — *Darstellung.* Man schmilzt Resorcin mit überschüssigem Natron bis alles Resorcin zersetzt ist, zerlegt dann die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser gekocht. Das beim Erkalten anschieſsende Diresorcin krystallisirt man wiederholt aus Wasser um (BENEDIKT, *M.* 1, 355). — Krystallpulver oder lange, flache Nadeln. Schmilzt

nicht bei 250°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, fast unlöslich in Eisessig. Giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung. Wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv citronengelb. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

Hexabromdiresorcin $C_{12}Br_6(OH)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Diresorcin (BENEDIKT). — Körner; unlöslich in Eisessig.

Tetracetat $C_{20}H_{12}Br_6O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{12}Br_6(OH)_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — Krystalle. Schmelzp.: 259°. Fast unlöslich in Alkohol.

3. **β-Diresorcin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$.

Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von, mit CS_2 übergossenem, Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ mit Schwefelwasserstoffgas (BENEDIKT, *M.* 1, 352) oder beim Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 2170). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich oberhalb 230° und zersetzt sich, unter theilweiser Zersetzung, bei etwa 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Diresorcin über, das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl liefert. Löst sich unzersetzt in verdünnter Kalilauge.

Tetracetat $C_{20}H_{14}Br_4O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_2Br_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromdiresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 353). — Kurze Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

4. **Dihydrochinon** $(OH)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. **Verbindung** $(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2).(OC_2H_5)_2$. Umwandlungsprodukt von Azohydrochinonäthyläther (S. 1337).

5. **Sappanin** $C_{12}H_6(OH)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcin und etwas Brenzkatechin, beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit (3 Thln.) Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — Grofse Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel kirschroth und durch unterchlorigsaures Alkali dunkel grasgrün gefärbt. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt fast unzersetzt. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme. Wird von Salpetersäure leicht in Trinitroresorcin übergeführt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl (BARTH, SCHREDER).

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_6$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser (SCHREDER, *B.* 5, 574).

Pentabromsappanin $C_{12}H_5Br_5O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Sappanin mit Brom (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Braune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Eisessig.

LXVIII. Phenol $C_nH_{2n-22}O_4$.

Tetraoxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_4 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Resorcinbenzoïn (dargestellt aus Resorcin und Benzotrichlorid) mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *B.* 13, 611). $C_{19}H_{14}O_4 + H_2 = C_{19}H_{16}O_4$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder in Resorcinbenzoïn übergeführt.

LXIX. Phenol $C_nH_{2n-26}O_4$.

Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_4$ (?) — s. Chinone.

LXX. Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$.

Phenole $C_{26}H_{22}O_4$.

1. **Tetraoxytetraphenyläthan** $C_{26}H_{18}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Tetraphenyläthantetrasulfonsäure mit Kali (ENGLER, *B.* 11, 930). — Schuppenförmige Blätt-

chen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Tetraphenoläthan** (Dioxybenzhydrol) $(C_6H_4.OH)_2.CH.CH.(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer wässrigen Lösung von Dioxybenzophenon $(C_6H_4.OH)_2.CO$ mit Natriumamalgam entsteht ein äußerst leicht veränderlicher Körper $(C_6H_4.OH)_2.C:C(C_6H_4.OH)_2$ (?), welcher aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als röthliches Harz gefällt wird. Kocht man denselben mit Zinkstaub und Kalilauge, so entsteht Tetraphenoläthan, das aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, harzartig gefällt wird (BAEYER, *A.* 202, 133).

Tetracetat $C_{34}H_{30}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{26}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetraphenoläthan mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Hantelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Aether. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Wird beim Kochen mit Kali zerlegt.

LXXI. Phenol $C_nH_{2n-32}O_4$.

Tetraoxytetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}O_4 = C_{26}H_{16}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Baryumsalzes der Tetraphenyläthylentetrasulfonsäure mit (3 Thln.) Kali (BEHR, *B.* 5, 278). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird in diesen Lösungen leicht oxydirt.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O = (OH.C_6H_4)_2.C_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.O\\ C_6H_4.O\end{matrix}\right.$ (?). *Darstellung.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Tetraoxytetraphenyläthan mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig (BEHR). — Grüne, metallglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe. Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht reducirt.

Phenole mit 6 Atomen Sauerstoff.

LXXII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$.

Phenole $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$.

1. **α-Hexaoxydiphenyl** $(OH)_3.C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von je 2 g Hydrocörulignon mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure auf 180—200° (LIEBERMANN, *A.* 169, 239). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Das im Filtrat und den Waschwässern enthaltene Hexaoxydiphenyl wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Silberglänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser einen weißen, sofort blau werdenden Niederschlag. Bleizucker giebt einen grünen, sehr bald schwarz werdenden Niederschlag, und Eisenchlorid einen mißfarbig blaugrauen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl. Alkoholisches Jod oxydirt zu $C_{12}H_8O_6$ (S. 1372).

Trimethyläther $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)_3$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl und Fällen des Gemisches mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 8, 158). — Krystallinisch; braun. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und ebenso in Aether, Benzol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien und Erden mit dunkelgrüner Farbe. — $K_2.C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Dunkelgrün, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.C_{15}H_{14}O_6$. Grün; ziemlich schwer löslich in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol.

Tetramethyläther (Hydrocörulignon) $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_{12}H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cörulignon mit Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder auch beim Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* 169, 226). — *Darstellung.* Man leitet H_2S durch, in kochendem Wasser, suspendirtes

Cörulignon, oder man kocht Cörulignon mit Salzsäure und Zinkstaub. — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, fast gar nicht in CS_2; ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, CrO_3...) sofort in Cörulignon übergeführt; reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Alkoholische Lösungen von Hydrocörulignon scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Cörulignon ab. Conc. Schwefelsäure eliminirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Methylgruppen. $C_{12}H_4(OH)_2(OCH_3)_4 + H_2O = C_{12}H_4(OH)_3(OCH_3)_3 + CH_3.OH$. — $Na_2.C_{16}H_{16}O_6$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Hydrocörulignonlösung mit Natriumalkoholat. — Gelbliche Flocken, die im Exsiccator krystallinisch werden (LIEBERMANN). — $K_2.C_{16}H_{16}O_6 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von Hydrocörulignon mit starker, wässriger Kalilauge (EWALD, *B.* 11, 1623). — Goldgelbe, lange Blättchen.

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3O)_6.C_{12}H_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Hydrocörulignonkalium mit 1½ Thln. methylschwefelsauren Kalium und wenig Holzgeist auf 140° (EWALD). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetraäthyläther (Hydroäthylcedriret) $C_{20}H_{26}O_6 = (OH)_2.C_{12}H_4(OC_2H_5)_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylcörulignon mit SO_2 (HOFMANN, *B.* 11, 802). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Aus Hydrocörulignon und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—225°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cörulignon.

Trimethyläthertriacetat $C_{21}H_{22}O_9 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(C_2H_3O_2)_3$. LIEBERMANN stellte diesen Körper aus dem Einwirkungsprodukt $C_{15}H_{14}O_6$ (oder $C_{15}H_{16}O_6$ = Hexaoxydiphenyltrimethyläther?) von Schwefelsäure auf Cörulignon dar.

Hexacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O_2)_6.C_{12}H_4$. *Darstellung.* Aus Hexaoxydiphenyl und Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Säulen. Schmelzp.: 145°.

Hexapropionat $C_{30}H_{34}O_{12} = (C_3H_5O_2)_6.C_{12}H_4$. Nadeln (aus Aether) (LIEBERMANN).

Dichlorhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dichlorhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des correspondirenden Diacetylderivates (s. unten) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK, *B.* 9, 929). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. — $K_2.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. — $Ba.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Weißer, amorpher Niederschlag.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Cl_2O_6 = C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von Hexaoxydiphenylhexamethyläther mit Chlorwasser (EWALD, *B.* 11, 1624). — Nadeln (aus Alkohol).

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Cl_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Cörulignondiacetat mit PCl_5 (HAYDUCK). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Dibromhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dibromhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OH)_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des Diacetylderivates mit alkoholischem Kali (HAYDUCK). — Prismen. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Wie bei der entsprechenden Dichlorverbindung (EWALD). — Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Cörulignondiacetat mit Brom (HAYDUCK). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Tetrabromdioxyphenyltetramethyläther (Tetrabromhydrocörulignon). *Darstellung.* Wie bei Dibromhydrocörulignon (HAYDUCK). — Nadeln. Schmelzp.: 217—218°.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6 = (OH)_4.C_{12}H_4\langle{O \atop O}\rangle$ *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Hexaoxydiphenyl mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1887). — Mikroskopische, blaue Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl auf 100° (LIEBERMANN). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe.

Trimethyläther $C_{15}H_{14}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Zusammen-

reiben von Cörulignon mit Vitriolöl und Versetzen des Gemisches mit Wasser (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Eisenchlorid bewirkt eine tief braunrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. (Ist vielleicht Hexaoxydiphenyltrimethyläther).

Tetramethyläther (Cedriret, Cörulignon) $C_{16}H_{16}O_6 = \frac{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Pyrogalloldimethyläther (im Holzessig aus Buchen- und Birkenholz vorkommend) mit $K_2Cr_2O_7$. Entsteht auch bei der Oxydation dieses Aethers durch Eisenchlorid, Chlor, Jod, Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 11, 335). Lässt sich daher sehr leicht durch Versetzen von roher Holzessigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ darstellen (LIEBERMANN, *A.* 169, 231). Das nach einigen Tagen abgeschiedene Cörulignon löst man bei höchstens 30° in Phenol und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. — Dunkelstahlblaue Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv kornblumenblauer Farbe (charakteristisch); auf Zusatz von Wasser fällt aber nicht unverändertes Cörulignon aus, sondern methylärmere Körper [$C_{12}H_5O_3(OCH_3)_3$, $C_{12}H_6O_4(OCH_3)_2$]. Alkalien wirken schon bei gelindem Erwärmen zersetzend ein; mit conc. Kalilauge entsteht hierbei Hydrocörulignon. Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein; conc. Chromsäurelösung zerstört Cörulignon mit großer Heftigkeit. Salpetersäure erzeugt schließlich Oxalsäure. Reduktionsmittel [Natriumamalgam, $(NH_4)_2S$, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und HCl] bewirken Umwandlung in Hydrocörulignon.

Teträthyläther (Aethylcörulignon, Aethylcedriret) $C_{20}H_{24}O_6 = C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrogalloldiäthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (HOFMANN, *B.* 11, 801). — Goldgrünglänzende Prismen. Unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe. Geht durch Reduktion in Hydroäthylcedriret über.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_6.HNO_3$. Scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyrogalloldiäthyläther in purpurfarbenen, wahrscheinlich wasserhaltigen, Nadeln ab (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 215). — An der Luft werden die Nadeln dunkel und stahlblauglänzend. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe, die Lösung scheidet aber sofort freies Aethylcedriret aus.

2. **β-Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Bei kurzem Schmelzen (10—12 Minuten lang) von Ellagsäure mit überschüssigem Kali. $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = C_{12}H_{10}O_6 + 2CO_2$ (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1244). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. Schwer löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali intensiv blauviolett, die Färbung geht, an der Luft, in Blutroth und schließlich in Gelbbraun über. Eisenchlorid giebt eine intensiv gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig Soda blau und durch mehr Soda rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker erzeugt eine weiße, sehr schnell blau werdende Fällung; Barytwasser giebt einen schnell violett und dann braun werdenden Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte

Hex- (?) **Acetylderivat** krystallisirt in großen Prismen und schmilzt bei 170°. Dasselbe wird von wässrigem Kali schwer, von alkoholischem rasch zerlegt.

3. **γ-Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge von β-Hexaoxydiphenyl, beim Schmelzen von Ellagsäure mit 6 Thln. Natron (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1249). Wird von der isomeren Verbindung durch Krystallisiren aus Wasser getrennt, in welchem β-$C_{12}H_{10}O_6$ leichter löslich ist. — Entsteht auch bei 2tägigem Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 672). — Glänzende Nadeln. Schwärzt sich bei 230°. Ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Färbt sich, in wässriger Lösung, mit Kalilauge blutroth; durch Schütteln oder Verdünnen ändert sich die Färbung durch Braun in dunkles Smaragdgrün um. Wenig Eisenchlorid bewirkt eine grüne, verblassende Färbung, die auf Zusatz von Soda höchst intensiv blauviolett und dann rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker giebt einen braunen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

Hexaoxydiphenyläther $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$ — s. Hexaoxyanthrachinon.

Alkohole mit 1 Atom Sauerstoff.

LXXIII. Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

1. Alkohol C_8H_8O.

Aethyl-Phenylvinyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ (aus Phenyldichlorpropionsäure) mit Natriumalkoholat auf 180° (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 217°; spec. Gew. = 0,9812 bei 0°. Giebt mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Aethylalkohol und Phenyläthylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

2. Styron (Zimmtalkohol) $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (SIMON, *A.* 31, 274; TÖL, *A.* 70, 3). Im Perubalsam (an Zimmtsäure gebunden?) (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). — *Darstellung.* Storax wird mit Sodalösung destillirt, so lange noch Styrol übergeht. Den Rückstand destillirt man mit Natronlauge, wobei rohes Styron übergeht, das man durch Fraktionniren reinigt. — Zweckmäſsiger dürfte es sein, reines Styracin (aus Storax) mit conc. Kalilauge zu destilliren. Ein Theil des Styrons scheidet sich im Destillat aus. Den Rest gewinnt man durch Versetzen des Destillates mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether (TÖL). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 33° (TÖL). Siedep.: 250° (WOLFF, *A.* 75, 300). Riecht nach Hyacinthen. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydation, durch Platinschwarz, in Zimmtaldehyd über (STRECKER, *A.* 93, 370). Bei stärkerer Oxydation treten Zimmtsäure und dann Bittermandelöl auf. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$ und etwas Allylbenzol C_9H_{10} (RÜGHEIMER, *A.* 172, 122). In Gegenwart von viel Wasser entsteht mit Natriumamalgam fast nur Phenylpropylalkohol; bei Gegenwart von wenig Wasser und natriumreichem Amalgam werden Styrol und Holzgeist, aber kein Allylbenzol gebildet (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). $C_9H_{10}O + H_2 = C_8H_8 + CH_3(OH)$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 180—200° entstehen Toluol C_7H_8 und Allylbenzol (TIEMANN, *B.* 11, 671). Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure(?) (WOLFF).

Aether und Ester: RAMDOHR, *J.* 1858, 446.

Styrylchlorid C_9H_9Cl. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in Styron und darauf folgendes Erhitzen auf 100°. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —19°.

Jodid C_9H_9J. *Bildung.* Aus Styron und PJ_3. — Schweres Oel. Lässt sich nicht mit Wasser destilliren.

Cyanid $C_9H_9.CN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und alkoholischem Cyankalium. — Gelbliches Oel, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verharzt beim Kochen mit Kalilösung.

Aethylstyryläther $C_{11}H_{14}O = C_9H_9.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat. — Flüssig, siedet bei hoher Temperatur. Schwerer als Wasser.

Styryläther $C_{18}H_{18}O = (C_9H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styron mit B_2O_3 auf 100°. — Hellgelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser. Zersetzt sich theilweise bei der Destillation.

Styrylsulfid $C_{18}H_{18}S = (C_9H_9)_2.S$. Gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel.

Styrylamin $C_9H_{11}N = C_9H_9.NH_2$. *Bildung.* Aus Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Kleine Krystalle (aus Aether).

Additionsprodukte des Styrons: GRIMAUX, *Bl.* 20, 120.

Bromid (Stycerindibromhydrin) $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Styron in $CHCl_3$. — Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verliert bei längerem Kochen mit Wasser alles Brom als HBr und geht in Stycerin $C_9H_9(OH)_3$ über.

Stycerintribromhydrin $C_9H_9Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Styrylbromid C_9H_9Br und Brom; bei wiederholtem Destilliren von Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure. — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 124°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$.

Stycerinchlordibromhydrin $C_9H_9ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Styrylchlorid und Brom. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 96,5°. Ziemlich löslich in Chloroform, wenig in kaltem Aether.

Stycerinacetodibromhydrin $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ und Acetylchlorid. — Schiefe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°.

3. **Alkohol** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.C_2H(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von $C_6H_5.C_4H_6Br$ (Additionsprodukt von HBr an Aethylphenylacetylen $C_6H_5.C_2.C_2H_5$) mit Silberacetat und Eisessig auf 150—160°. Das Acetat wird dann durch K_2CO_3, im Rohr, verseift (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 224—226°. Spec. Gew. = 0,985 bei 16°.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 223—230°.

4. **Alkohole** $C_{26}H_{44}O$.

1. **Cholesterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ (oder $C_{25}H_{42}O + H_2O$). *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der meisten menschlichen Gallensteine. In der Galle (GMELIN, TIEDEMANN). Im Blut (BOUDET); im Gehirn (GMELIN, *A.* 41, 238); in der Retina des Ochsenauges (zu 0,7%) (CAHN, *H.* 5, 215); in den Karpfeneiern (GOBLEY, *A.* 76, 360); in der Milz (MARCET, *J.* 1860, 592); im Darmkanal von Säugethieren und Vögeln (GMELIN, TIEDEMANN); in den Exkrementen des Krokodils (MARCET). Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). Im Wollfett (SCHULZE, *Z.* 1870, 453; *B.* 5, 1075; 6, 251). — *Darstellung.* Aus Gallensteinen. Die gepulverten Gallensteine werden mit Wasser aufgekocht und dann in kochendem Weingeist gelöst. — Man erschöft Gallenstein mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (THUDICHUM, *Fr.* 1, 122). — Aus Gehirn. Kleingeschnittenes Gehirn wird in einer Stöpselflasche mit etwas mehr als $^1/_2$ Theil starkem Alkohol übergossen. Nach einigen Tagen filtrirt man ab, presst den Rückstand scharf aus und übergiefst ihn mit Aether. Nach mehrtägigem Stehen kühlt man das Gemisch auf 0° ab, filtrirt, presst kalt aus und verdunstet die ätherische Lösung. Das ausgeschiedene Cholesterin wird mit alkoholischem Kali ausgekocht und aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Oder: Man vermischt die Gehirnmasse mit genügend viel gebrannten Gypses, um alles Wasser (80%) zu binden. Das feste Gemisch wird nach einigen Tagen gepulvert und mit Aether übergossen. Die ätherische Lösung kühlt man auf 0° ab, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das rückständige Cholesterin wird mit alkoholischem Kali, dann mit Alkohol (von 68%) ausgekocht und schliefslich aus Aetheralkohol umkrystallisirt. 1 Pfund Gehirn giebt 2 g Cholesterin (WALITZKY, *Ж.* 8, 235). — Krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol oder Aether in wasserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln (HEINTZ, *J.* 1850, 575). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100°. Schmelzp.: 145—146° (GOBLEY; HESSE, *A.* 192, 177). Spec. Gew. = 1,067 (HOPPE), = 1,03 (geschmolzen) (HEIN, *J.* 1847/48, 920). Linksdrehend; wasserfreies Cholesterin dreht in ätherischer Lösung bei 15°: $[\alpha]_D$ = —31,12 (2 g gelöst in 100 ccm Aether); in Chloroformlösung: $[\alpha]_D$ = —(36,61° + 0,249 c) (wenn c = 2 bis 8 g in 100 ccm Lösung) (HESSE, *A.* 192, 178). Unlöslich in Wasser. Kaum löslich in kaltem, wässrigem Alkohol. Löslich in 9 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,84), in 5,55 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,82) (CHEVREUL). Leicht löslich in Aether, CS_2. Destillirt unzersetzt im Vacuum oberhalb 360° (CHEVREUL). Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt verflüchtigen. Destillirt man Cholesterin bei hoher Temperatur, so zerfällt es zum Theil in Kohlenwasserstoffe [α-Cholesterilen $C_{26}H_{42}$, C_nH_{2n} (Siedep.: 140°), $C_{28}H_{44}$ (Siedep.: 240°)] u. a. Körper (HEINTZ, *A.* 76, 366). Verbindet sich, nach Art der tertiären Alkohole, mit organischen Säuren unter Wasseraustritt. Mit Natrium entsteht Cholesterinnatrium $C_{26}H_{43}O$. Na. PCl_5 erzeugt Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung und Essigsäure entstehen Cholestensäure $C_{25}H_{40}O_4$, Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$, Dioxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$ und Trioxycholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. Mit Salpetersäure entsteht Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 erzeugen (5) isomere Cholesterile $C_{26}H_{42}$. Chlor wirkt substituirend. Mit Brom wird ein Additionsprodukt $C_{26}H_{44}O.Br_2$ erhalten.

Reaktionen des Cholesterins. Durch conc. Schwefelsäure und wenig Jod wird Cholesterin bald violett, blau, grün und roth gefärbt. — Man löst einige cg Cholesterin in 2 ccm Chloroform, fügt 2 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um. Die Chloroformlösung färbt sich blutroth, dann kirschroth bis purpurn, während die Schwefelsäureschicht eine stark grüne Fluorescenz zeigt. Giefst man einige Tropfen der Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich rasch blau, dann grün, endlich gelb (SALKOWSKI, *Fr.* 11, 443). — Verdampft man eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpetersäure in gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Fleck, der, noch warm mit einem Tropfen NH_3 übergossen, roth wird. Nachheriger Zusatz eines festen Alkalis bewirkt keine Aenderung der Färbung (Unterschied des Cholesterins von Harnsäure) (SCHIFF, *A.* 115, 313).

Nachweis von Cholesterin in Fetten u. s. w. Die zu prüfende Substanz wird,

im zugeschmolzenen Rohr, mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen. Es entsteht Cholesterinbenzoat, das in siedendem Alkohol fast unlöslich ist und aus Aether in charakteristischen, rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt (SCHULZE, *Fr.* 17, 174).

Natriumcholesterylat $C_{26}H_{43}O.Na$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in Steinöl (LINDENMEYER, *J.* 1863, 543). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Steinöl). Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser langsam zersetzt, rascher durch Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° einen aus Aether in Tafeln krystallisirenden Körper [= Cholesteryläther $(C_{26}H_{43})_2O$?], der bei 141° schmilzt. Aus der Natriumverbindung und Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ entstehen bei 71° schmelzende Krystalle, die sich in Aether, aber nicht in Alkohol lösen.

Nach WALITZKY entwickelt wasserfreies Cholesterin mit Natrium keinen Wasserstoff.

Cholesterinbromid $C_{26}H_{44}O.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von, in CS_2 gelöstem, Brom in eine Lösung von wasserfreiem Cholesterin in CS_2 (WISLICENUS, MOLDENHAUER, *A.* 146, 178). — Kleine, dünne Nadeln (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Schmilzt beim Erhitzen unter Verkohlung. Wird von Natriumamalgam wieder in Cholesterin übergeführt.

Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Aus Cholesterin und PCl_5 (PLANER, 118, 26). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (WALITZKY). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge. Setzt sich mit Kalium- oder Silberacetat nicht um in Cholesterinacetat. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Cholesterilen $C_{26}H_{42}$. Beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam wird Hydrocholesterilen $C_{26}H_{44}$ gebildet (WATITZKY, *Ж.* 8, 236).

Nach BERTHELOT (*A.* 112, 359) entsteht bei 8—10stündigem Erhitzen von Cholesterin mit rauchender Salzsäure auf 100° Cholesterylchlorid als eine durchscheinende, harzartige, in Aether lösliche Masse.

Chlorid $C_{52}H_{85}Cl = (C_{26}H_{42})_2.HCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—220° (WALITZKY). — Dünne Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen. Löslich in Aether und in kochendem Alkohol.

Cholesterylacetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Essigsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 54). Aus Cholesterin und Acetylchlorid (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (L.).

Essigsaures Cholesterin $C_{26}H_{44}O.C_2H_4O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cholesterin in kochendem Eisessig (HOPPE, *J.* 1863, 545). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Verliert bei 120° alle Essigsäure. Ebenso beim Uebergieſsen mit Alkohol.

Cholesterylbutyrat $C_{30}H_{50}O_2 = C_4H_7O_2.C_{26}H_{43}$. Aus Buttersäure und Cholesterin bei 200° (BERTHELOT). — Fest. Leicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Cholesterylstearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Cholesterin und 8—10 Thln. Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether.

Cholesterylbenzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus Cholesterin und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 150—151° (SCHULZE, *J. pr.* [2] 7, 171). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

Cholesterylamin $C_{26}H_{45}N = C_{26}H_{43}.NH_2$. *Bildung.* Aus Ccholesterylhlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Die geschmolzene Masse zeigt eine bläulich-violette Fluorescenz.

Nach WALITZKY ist alkoholisches Ammoniak selbst bei 130° ohne Wirkung auf Cholesterylchlorid. Erst oberhalb 160° tritt Einwirkung und Bildung des Chlorides $C_{52}H_{85}Cl$ ein.

Cholesterylanilin $C_{32}H_{49}N = C_6H_5.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholesterylchlorid und Anilin bei 180° (WALITZKY, *Ж.* 10, 355). — Groſse, rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 187°. Wenig löslich in Aether und kockendem Alkohol, leichter in kochendem Xylol und noch leichter in CS_2. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz schmilzt bei 160°, das schwefelsaure Salz zersetzt sich bei 160°.

Cholesteryltoluidin $C_{33}H_{51}N = C_7H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholesterylchlorid und p-Toluidin bei 150—180° (WALITZKY). — Rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172°. Die Salze verlieren sämmtliche Säure durch kochendes Wasser. Das salpetersaure Salz schmilzt unter Zersetzung.

Heptachlorcholesterin $C_{26}H_{37}Cl_7O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cholesterin mit trocknem Chlor (SCHWENDLER, MEISSNER, *A.* 59, 107). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 60°. Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Aether.

Dinitrocholesterin $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von wasserfreiem Cholesterin in kalte, rauchende Salpetersäure, welches dadurch zu öligen Tropfen schmilzt, die man abhebt und aus Alkohol umkrystallisirt (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 224). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem und in Aether.

Nitrocholesterylchlorid $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$. *Bildung.* Beim Eintragen von Cholesterylchlorid in kalte, rauchende Salpetersäure (PREIS, RAYMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°.

Trinitrocholesterilen (?) $C_{26}H_{37}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cholesterin in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Eisessig (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 360). — Blättchen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Indifferent. Löst sich, unter Zersetzung, beim Kochen mit Kalilauge; die Lösung hält salpetrige Säure.

Oxydationsprodukte des Cholesterins durch Kaliumpermanganat. a. **Trioxycholesterin** $C_{25}H_{42}O_3$. *Darstellung.* In eine kochende Lösung von 3 Thln. Cholesterylacetat in 10 Thln. Eisessig werden allmählich 5 Thle. $KMnO_4$ eingetragen. Man giebt HCl und $NaHSO_3$ (bis zur Entfärbung) hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Kalilauge und destillirt dann den Aether ab. Aus dem Rückstande wird durch kalten Eisessig Trioxycholesterinacetat ausgezogen. Letzteres verseift man durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100—120° (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 358). — Gelbliches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Kali aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Trioxycholesterinacetat $C_{29}H_{46}O_5 = C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_3$. Scheidet sich aus Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. harzartig aus. Fügt man zur gesättigten essigsauren Lösung, etwas Wasser, so fällt es als schweres Pulver von schwach krystallinischem Gefüge aus. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, kaltem Eisessig u. s. w.

b. **Cholestensäure** $C_{25}H_{40}O_4$ (oder $C_{26}H_{42}O_4$?). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cholesterin in 10 Thln. Eisessig und fügt allmählich 3 Thle. fein pulverisirtes Kaliumpermanganat hinzu. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, entfärbt den Niederschlag mit HCl und $NaHSO_3$ und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit angesäuertem Wasser gewaschen und dann mit Kalilauge geschüttelt. In die Kalilauge gehen 3 Säuren über, im Aether gelöst bleiben indifferente Körper. Fügt man alkoholische Bleizuckerlösung zu der Aetherlösung, so werden harzige Stoffe gefällt. Es bleiben jetzt noch Cholesterin und Trioxycholesterin (?) im Aether gelöst. — Die drei im Kali gelösten Säuren sind sich sehr ähnlich. Es sind schwache Säuren, amorph, gelb. Nur die Salze der Alkalien lösen sich in Wasser; die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Mit allen übrigen Metallsalzen geben die Alkalisalze amorphe, gelatinöse Niederschläge. Von der Gesammtausbeute an Säuren bestehen 60% aus Dioxycholestensäure, 30% aus Cholestensäure und 10% aus Oxycholestensäure. Zur Trennung der Säuren bereitet man die Calciumsalze, löst das getrocknete Gemenge derselben in Benzol C_6H_6 und fällt dioxycholestensaures Salz durch das zehnfache Volum Aether, oder man fällt dasselbe Salz durch Zusatz von 10 Vol. absol. Alkohol bei Siedehitze. Man filtrirt kochendheiß und erhält beim Erkalten einen Niederschlag von oxycholestensaurem Salze, während das cholestensaure Salz gelöst bleibt. Die Salze der Dioxycholestensäure lösen sich nur in Benzol, jene der Oxycholestensäure in Benzol und Aether, und die Salze der Cholestensäure in Benzol, Aether und kaltem Alkohol (LATSCHINOW, *Ж.* 9, 82). — Die freie Säure fällt aus den Salzen als ein gelber, amorpher, käsiger Niederschlag aus, der beim Kochen mit Wasser schmilzt und beim Erkalten harzartig erstarrt. Die trockne Säure schmilzt bei 60—70°. Kaum löslich in kochendem Wasser. Geht beim Trocknen nicht in ein Anhydrid über. — $Cu(C_{25}H_{39}O_4)_2$. — $Ag.C_{25}H_{39}O_4$. Schmilzt bei 130° und färbt sich dabei stahlblau.

Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$. Gleicht im Aeußeren der Cholestensäure. Beim Trocknen bei 100° geht die Säure in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_9$ über. Sie schmilzt dann bei 80—100°. Die Salze lösen sich in Aether und in einem kochenden Gemisch von Benzol und absol. Alkohol. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich. — $Pb(C_{25}H_{39}O_5)_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Schmilzt nicht bei 140°.

Dioxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$. Gleicht im Aeußeren der Cholestensäure. Geht bei 100—110° in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_{11}$ über, das bei 74—85° schmilzt. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, leicht oxydirt, wobei aber nur flüchtige Fettsäuren entstehen. — $K.C_{25}H_{39}O_6$. Zerfließliche, amorphe Kugeln. — $Ca(C_{25}H_{39}O_6)_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Löslich in Ammoniak.

Höchst wahrscheinlich ist Dioxycholestensäure identisch mit der Säure $C_{24}H_{40}O_6$, die LÖBISCH (*B.* 5, 510) bei der Oxydation von Cholesterin mit Chromsäuregemisch erhielt.

2. **Phytosterin** (Cholesterin der Pflanzen) $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *Vorkommen.* Im

Samen der Erbsen, Bohnen, Mandeln u. s. w. (BENECKE, *A.* 122, 249); im Weizenkleber (RITTHAUSEN, *J.* 1863, 544); im Mais (HOPPE, *J.* 1866, 698). In der Calabarbohne (HESSE, *A.* 192, 175). — *Darstellung.* Man behandelt Saaterbsen mit Ligroïn, verdunstet die Lösung, presst den Rückstand zwischen Fließspapier und krystallisirt ihn aus Alkohol um (HESSE). — Krystallisirt aus $CHCl_3$, Aether oder Ligroïn in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen. Schmelzp.: 132—133° (HESSE). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in 6,65 Thln. Chloroform bei 20° (LINDENMEYER, *J.* 1863, 542). Optisch-aktiv; $[\alpha]_D = -34,2°$ (bei 1,636° wasserfreien Phytosterins in 100 ccm $CHCl_3$) (H.).

3. **Isocholesterin** $C_{26}H_{44}O$. *Vorkommen.* Neben Cholesterin im Wollfett (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 7, 163). — *Darstellung.* Beim Behandeln des Wollfettes mit kaltem Alkohol geht das Cholesterin in Lösung. Den in Alkohol unlöslichen Theil erhitzt man mit alkoholischer Kalilösung, in geschlossenen Gefäſsen auf 100°, lässt den Alkohol verdunsten, rührt den Rückstand mit Wasser an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand mit der vierfachen Menge Benzoësäure auf 200° erhitzt. Die gebildeten Benzoësäureester werden mit Pottaschelösung gewaschen und dann in Aether aufgenommen. Man verdampft den Aether, kocht den Rückstand mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Aether um. So werden Tafeln von benzoësaurem Cholesterin und Nadeln von benzoësaurem Isocholesterin erhalten, die man durch Schlemmen trennt. Das benzoësaure Isocholesterin verseift man durch Kochen mit alkoholischem Kali. — Gallertartige Massen oder Flocken (aus Alkohol). Eine conc. Lösung in heiſsem Alkohol gesteht beim Erkalten zur Gallerte. Krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +60°$ (bei 7,344 g Substanz in 100 ccm Aether) (SCHULZE, *B.* 12, 249). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Aus der Lösung in heiſser Essigsäure krystallisirt eine lose Verbindung des Cholesterins mit Essigsäure. Beim Verdampfen von wenig Isocholesterin mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure hinterbleibt ein gelber Fleck, der beim Uebergieſsen mit NH_3 eine gelbrothe Färbung annimmt. Mit conc. H_2SO_4 und Chloroform giebt Isocholesterin keine Reaktion wie Cholesterin.

Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Gelbe, harzartige Masse. Leicht löslich in Aether, schwieriger in Alkohol (SCHULZE).

Acetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. Unkrystallinisch. Schmilzt unter 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol (SCH.).

Stearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 72°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (SCH.).

Benzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Krystallpulver, aus sehr feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 190—191°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heiſsem Aceton, noch leichter in Aether (SCH.).

4. **Paracholesterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *Vorkommen.* Im Schleimpilze Aethalium septicum, der auf alten Lohehaufen vegetirt („Lohblüthe" der Gerber) und fast ganz aus Protoplasma besteht (REINKE, RODEWALD, *A.* 207, 229). — *Darstellung.* Der Pilz wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand kocht man mit alkoholischem Kali, verjagt dann den Alkohol, zieht das Paracholesterin durch Aether aus und krystallisirt es aus Alkohol um. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether oder $CHCl_3$). Krystallisirt aus Alkohol in Krystallwasser haltenden Blättchen. Schmelzp.: 134—134,5°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit Vitriolöl färben sich beide Schichten gelblichbraun; die Schwefelsäure fluorescirt auſserdem grün. Bei längerem Stehen färbt sich die Chloroformlösung blau und dann violett. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform (p = 2,7 g und t = 20°) ist $[\alpha]_D = -28,88°$.

Benzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Dünne, glänzende, rechteckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$ (R., R.).

Cholesterinartige Körper. 1. **Ambraïn** $C_{25}H_{48}O$ (?). *Vorkommen.* In der grauen Ambra. Diese wird in den Tropen, in Stücken auf dem Meere schwimmend oder auch an den Küsten, gefunden. Sie ist vielleicht eine Art Gallen- oder Darmstein der Pottwale (Physeter macrocephalus). Dient zum Parfümiren. — *Darstellung.* Man kocht die Ambra mit Alkohol aus, wobei beim Erkalten Ambraïn auskrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 36° (PELLETIER, *A.* 6, 25).

2. **Castorin.** *Vorkommen.* Im Castoreum (Bibergeil, die zwei birnförmigen Beutel an den Geschlechtstheilen des Bibers. Wird in der Medicin benutzt). Nach VALENCIENNES (*J.* 1861, 803) rühren die Wirkungen des Castoreums nicht von dem Castorin,

sondern von dem flüchtigen Oele des Bibergeils her). — *Darstellung.* Man mengt Bibergeil mit gelöschtem Kalk und kocht dann mit Alkohol aus (VALENCIENNES). Das sibirische Castoreum (von Castor Fiber) ist reicher an Castorin als das „canadische" (von Castor Canadensis *Kuhl.*). — Kleine Nadeln. Löslich in kochender Essigsäure.

LXXIV. Alkohole $C_nH_{2n-14}O$.

1. **Diphenylcarbinol** (Benzhydrol) $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 133, 6); beim Erhitzen von Benzophenon mit alkoholischem Kali auf 160° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 174). — *Darstellung.* Durch Kochen von Benzophenon mit alkoholischem Kali und Zink (ZAGUMENNY). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 67,5—68°; Siedep.: 297—298° bei 748 mm. Löslich in 2000 Thln. Wasser von 20°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt bei längerem Sieden zum Theil in Wasser und Benzhydroläther. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzophenon übergeführt. Mit Brom entsteht Dibrombenzhydrol. Von alkoholischem Kali wird Benzhydrol bei 180° nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird Benzpinakon $C_{26}H_{20}(OH)_2$ gebildet. Kocht man eine essigsaure Lösung von Benzhydrol mit starker Salzsäure und Zink so entsteht Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$. Von verd. Schwefelsäure wird Benzhydrol bei 180° in Wasser und Benzhydroläther gespalten.

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = C_2H_5.OC_{13}H_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol mit Vitriolöl (LINNEMANN). Wird leichter erhalten durch Vermischen des Bromids $C_{13}H_{11}Br$ mit alkoholischem Kali (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 339). — Flüssig. Siedep.: 288° (F., B.); spec. Gew. = 1,029 bei 20° (L.). Löslich in 20 Vol. Alkohol (von 80°).

Isoamyläther $C_{18}H_{22}O = C_5H_{11}.OC_{13}H_{11}$. *Darstellung.* Aus dem Bromid, KOH und Isoamylalkohol (FRIEDEL, BALSOHN). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310°.

Benzhydroläther $C_{26}H_{22}O = (C_{13}H_{11})_2O$ oder $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\(C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzhydrol (LINNEMANN) oder beim Erhitzen desselben mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 5 Vol. H_2O) auf 180° (ZAGUMENNY); bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl oder PCl_5 auf Benzhydrol (LINNEMANN). Beim Kochen des Bromids $C_{13}H_{11}Br$ mit Wasser (FRIEDEL, BALSOHN). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 109° (Z.); 111°; Siedep.: 315° bei 745 mm (L.). Leicht löslich in Benzol, schwer in kochendem Alkohol (von 95°). Wandelt sich beim Kochen mit Eisessig, Zinkstreifen und etwas Salzsäure in Tetraphenyläthan um (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431).

THÖRNER und ZINCKE (*B.* 11, 1398) erhielten denselben Körper beim Schmelzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH).(C_6H_5)_2[(C_{26}H_{22}O_2 - H_2O = C_{26}H_{20}O)]$ und da er durch Chloracetyl glatt und leicht in das isomere β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ übergeht, so ertheilen sie ihm die Formel $C_{26}H_{20}O$ statt $C_{26}H_{22}O$.

Chlorid $C_{13}H_{11}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in, bei möglichst niederer Temperatur geschmolzenes, Benzhydrol (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1128). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 14°. Zerfällt in höherer Temperatur leicht in HCl und Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

Bromid $C_{13}H_{11}.Br$ — siehe Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$ (S. 1240).

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzhydrol mit Eisessig (LINNEMANN). Durch Behandeln des Bromids mit Kaliumacetat und Eisessig (FRIEDEL, BALSOHN). — Orthorhombische, flache Prismen. Schmelzp.: 41,5° (VINCENT, *Bl.* 35, 304). Siedep: 301—302° bei 731 mm; spec. Gew. = 1,49 bei 22° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Bleibt, in Gegenwart von Essigsäure, lange flüssig.

Succinat $C_{30}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_{13}H_{11})_2$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol (LINNEMANN). Zerfällt bei der Destillation in freie Bernsteinsäure und Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ (ZAGUMENNY).

Benzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{13}H_{11}$. Kleine, rhombische Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 87,5—89°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Dibrombenzhydrol $C_{13}H_{10}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol mit 1 Thl. Brom auf 200° (LINNEMANN). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol).

Schmelzp.: 163°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzhydrol über.

Tetramethyldiamidobenzhydrol $C_{17}H_{22}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Alkohol und Natriumamalgam (MICHLER, DUPERTIUS, *B.* 9, 1900). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen in Aether und Eisessig sind intensiv blau gefärbt.

Thiobenzhydrol $C_{13}H_{11}(SH)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Thiopinakon $C_{26}H_{22}(SH)_2$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Benzhydrol (ENGLER, *B.* 11, 926). — $Hg(C_{13}H_{11}S)_2$. Weifser Niederschlag.

2. Alkohole $C_{14}H_{14}O$.

1. **Phenylbenzylcarbinol** (Toluylenhydrat) $(C_6H_5.CH_2).CH(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 62), oder mit HCl und Zn, in alkoholischer Lösung (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$ oder Desoxybenzoïn mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT). I. $3C_{14}H_{12}(OH)_2 = 2C_{14}H_{14}O + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2$. — II. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ (Diäthylcarbobenzoësäure). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Aether. 1 Thl. Alkohol (von 94%) löst bei 7° 4,2 Thle. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) leicht in Desoxybenzoïn verwandelt. Rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Reduktion zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° oder bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure (von 20%) tritt Spaltung in Wasser und Stilben $C_{14}H_{12}$ ein.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Toluylenhydrat (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation, nur zu einem geringen Theile, in Essigsäure und Stilben. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **p-Phenyltolylcarbinol** $(CH_3.C_6H_4).CH(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyltolylketon mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 265). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°.

3 Alkohole $C_{15}H_{16}O$.

1. **Dimethylbenzhydrol** (Dibenzylcarbinol) $(CH_3.C_6H_4)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibenzylketon mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1184). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (W.); 61—61,5° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig.

2. **Benzyl-p-Tolylcarbinol** $(C_6H_5.CH_2).CH(C_6H_4.CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 66°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in H_2O und Benzyl-p-Tolyläthylen $C_{15}H_{14}$.

LXXV. Alkohole $C_nH_{2n-16}O$.

1. Fluorenalkohol $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH.OH$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 504). *Bildung.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen, alkoholischen Lösung von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam. — Hexagonale Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von einer wässrigen Lösung von CrO_3 in Diphenylenketon übergeführt.

Fluorenäther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol für sich oder mit Essigsäureanhydrid oberhalb des Schmelzpunktes. — Harzartig. Schmelzp.: 270°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol (B.).

Acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100°. — Rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 75°.

2. Alkohole $C_{14}H_{12}O$.

1. **Hydroanthranol** $CH_2 \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl.

Anthrachinon mit 2 Thln. Zinkstaub, 6 Thln. Ammoniaklösung und 4 Thln. Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 139). Das Produkt wird mit Ligroïn ausgezogen. — Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in kochendem Wasser; in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, Benzol. Zerfällt sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, in Wasser und Anthracen; ebenso beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Benzol oder beim Uebergießen mit Acetylchlorid. Brom, in die Schwefelkohlenstofflösung des Dihydroanthranols gegossen, erzeugt Dibromanthracen.

Die Alkylderivate des Hydroanthranols $CH_2(C_6H_4)_2.CR(OH)$ entstehen beim Kochen von (3 Thln) Antrachinon mit (10 Thln.) Zinkstaub, (50 Thln.) Natronlauge (von 10 %) und (2—3 Thln.) Alkylbromiden oder leichter durch Erhitzen von (5 g) Alkyloxanthranolen $C_6H_4\langle{CH(OR) \atop CO}\rangle C_6H_4$ mit (10 g) Zinkstaub, (40 ccm) Ammoniak und (25 ccm) Wasser (LIEBERMANN, TOBIAS, *B.* 14, 800). Sie zerfallen, beim Kochen ihrer alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure, in Wasser und Alkylanthracene C_nH_{2n-18}.

Isoamylhydroanthranol $C_{19}H_{22}O = C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})OH \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol u. s. w. (LIEBERMANN, TOBIAS).

2. **Alkohol** $C_6H_5.CH:C(OH).C_6H_5$ (?).

Bildung. Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{14}H_{11}$ entsteht beim Erhitzen von gebromtem Stilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Silberacetat und Eisessig auf 140° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 73). Es ist syrupförmig, zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Desoxybenzoïn und zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Tolan $C_{14}H_{10}$. Beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 200° liefert es Essigsäure und Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$.

LXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-20}O$.

Phenylnaphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5).CH(C_{10}H_7).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Phenylnaphtylketon mit Natriumamalgam (LEHNE, *B.* 13, 359). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 86,5°. Destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert mit H_2SO_4 oder P_2O_5 blauviolette Condensationsprodukte. Beim Behandeln von Phenylnaphtylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 entsteht kein Diphenylnaphtylmethan, sondern, α-Phenylnaphtylketon.

LXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

1. **Triphenylcarbinol** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ mit Chromsäuregemisch oder beim Behandeln von Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3.CBr$ mit Wasser (HEMILIAN, *B.* 7, 1206). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Triphenylmethan in 5 Thln. Eisessig und fügt, unter Erwärmen, allmählich CrO_3 hinzu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, die beim Kochen nicht mehr schmelzen (E. u. O. FISCHER, *B.* 14, 1944). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 157° (H.), 159° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 271). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Destillirt unzersetzt über Natronkalk; wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 Triphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{15}Cl$. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 entstehen Diphenyl und Triphenylmethan. $(C_6H_5)_3.C.OH + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3.CH + H_2O$. Ebenso erhält man mit Toluol und P_2O_5 Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. Während der freie Alkohol sehr beständig ist, zersetzen sich viele seiner Ester sehr leicht; das Chlorid z. B. schon beim Kochen mit Wasser.

Chlorid $C_{19}H_{15}Cl$ und **Bromid** $C_{19}H_{15}Br$ siehe Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ (S. 1282).

Aethyläther $C_{21}H_{20}O = C_2H_5.O.C_{19}H_{15}$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorides $C_{19}H_{15}Cl$ mit Alkohol (HEMILIAN). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heißem Alkohol.

Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{13}N_3O_7 = (C_6H_4.NO_2)_3.C.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Trinitrotriphenylmethan mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 256). Entsteht nicht beim Nitriren von Triphenylcarbinol. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in heißem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure in p-Rosanilin über.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Malachitgrün, Bittermandelölgrün)

$C_{23}H_{26}N_2O$ = $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetramethyldiamidotriphenylmethan: durch Schütteln einer schwach mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung dieser Base mit Braunstein, in der Kälte (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 796; 11, 950); oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil (O. FISCHER, *A.* 206, 130). Beim Erwärmen eines Gemisches von (2 Mol.) Dimethylanilin und dem halben Gewicht Chlorzink mit (1 Mol.) Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (DOEBNER, *B.* 11, 1238). Hierbei entsteht ein Zinkdoppelsalz, das man aus der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes durch NaCl ausfällt. Es wird durch ein Alkali zerlegt und die freie Base in das Oxalat übergeführt (DOEBNER, *B.* 13, 2222). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoylchlorid (O. und E. FISCHER) oder Benzoësäureanhydrid (O. FISCHER) mit 2 Thln. Dimethylanilin und $1^1/_2$ Thl. Chlorzink. — Farblose, würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 132° (D.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe, ziemlich löslich in CS_2 und Aceton, leicht in heißem Benzol und Ligroïn. Frisch gefällt ist die Base in Aether leicht löslich; in krystallisirter Form löst sie sich schwer. Die Base und ihre Salze bleiben beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unzersetzt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 250° entsteht Benzoyldimethylanilin $C_7H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Wird von Zink und HCl in Tetramethyldiamidotriphenylmethan zurück verwandelt. Verbindet sich leicht (schon bei wiederholtem Umkrystallisiren) mit Alkoholen. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, in eisessigsaurer Lösung, ein amorphes, gelbliches Hexanitroderivat, das sehr schwer löslich und indifferent ist und nicht mehr färbt. Löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die erst nach einigem Stehen, rascher beim Erhitzen, in Farbstoffe übergehen. Offenbar entsteht erst ein Additionsprodukt, das später, unter Wasserverlust, in den Farbstoff übergeht.

$C_{23}H_{26}N_2O.HCl$	$C_{23}H_{25}N_2.Cl$
Farblose Lösung	Malachitgrün.

Die neutralen Salze sind grün und in Wasser meist sehr leicht löslich. Sie färben Zeuge intensiv smaragdgrün. Die sauren Salze (mit Mineralsäuren) sind rothgelb und werden schon durch Wasser in neutrale Salze übergeführt.

Salze: O. FISCHER, *A.* 206, 132. — $C_{23}H_{24}N_2.ZnCl_2 + H_2O$. Glänzende, grüne, schmale Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl).2ZnCl_2 + 2H_2O$ (DOEBNER). Dicke, cantharidenglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). — $C_{23}H_{24}N_2.H_2SO_4$. Dicke Krystalle. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in cantharidengrünen Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$. Grüne Prismen; etwas weniger in Wasser löslich als die anderen Salze. Löslich in Alkohol (DOEBNER, *B.* 13, 2224). — Pikrat $C_{23}H_{24}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüne, goldglänzende Nadeln (aus Benzol) (DOEBNER). Fast unlöslich in Wasser. — Dipikrat $C_{23}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Benzol).

Jodmethylat $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Digeriren der Base mit Jodmethyl und Holzgeist bei 100—110° (FISCHER). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert bei 100° Wasser und Jodmethyl. Hinterlässt bei 160° die freie Base $C_{23}H_{26}N_2O$.

Nach DOEBNER (*B.* 13, 2225) entsteht beim Erhitzen der Base mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° die **Verbindung** $C_{23}H_{26}N_2O(CH_3J)_2$. Sie bildet hellgrüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr schwer in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Verändert sich nicht bei 100°.

Aethylat $C_{25}H_{30}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ mit Alkohol im Rohr auf 110° (O. FISCHER, *A.* 206, 132). — Schmelzp.: 162°.

Teträthyldiamidotriphenylcarbinol $C_{27}H_{34}N_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Teträthyldiamidotriphenylmethan (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). — Das Oxalat $C_{27}H_{34}N_2O.C_2H_2O_4$ wird in gleicher Weise wie Malachitgrün als Farbstoff benutzt. Es krystallisirt aus Wasser in großen, goldglänzenden Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird beim Trocknen matt blaugrün.

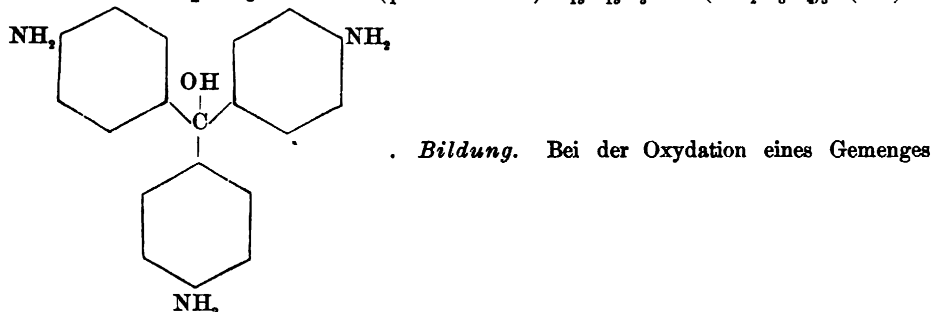
Nitrobittermandelölgrün $C_{23}H_{25}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$.

1. m-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 802; vrgl. *B.* 13, 672). — Die freie Base krystallisirt schwer. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, grüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol).

2. p-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 800). Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$ in verd. Schwefelsäure mit Braunstein (O. FISCHER, *B.* 14, 2528). — Feine, gelbe, goldglänzende Prismen oder große, granatrothe Rosetten (aus Alkohol). Weniger löslich als

Bittermandelölgrün. Giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, erst einen violetten Farbstoff und dann Tetramethyl-p-Leukanilin, welches durch Oxydation äuſserst leicht wieder in den violetten Farbstoff übergeht. — Das Pikrat bildet feine, mikroskopische Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol.

Triamidotriphenylcarbinol (p-Rosanilin) $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3.C(OH) =$



. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 8, 192). Beim Behandeln von Trinitrotriphenylcarbinol $[C_6H_4(NO_2)]_3.C(OH)$ mit Zinkstaub und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). — Wird aus den Salzen, durch Natron, in amorphen Flocken gefällt, die sich rasch in Krystallblättchen umwandeln (R.). Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 180—200° in Anilin und p-Toluidin. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in p-Leukanilin $C_{19}H_{19}N_3$ über. — $C_{19}H_{18}N_3Cl$. 100 Thle. Wasser lösen bei 9° 0,240 Thle. (R.).

Hydrocyanrosanilin $C_{19}H_{18}N_3.CN$. *Darstellung.* Man übergieſst ein Rosanilinsalz mit Alkohol, setzt KCN zu und erwärmt. Das ausgeschiedene Pulver wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die, mit etwas Alkohol versetzte Lösung, durch NH_3 gefällt (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Farblose, viereckige, schiefe Prismen (aus Alkohol) (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Schwer löslich in heiſsem Alkohol. Zersetzt sich bei 160° ohne zu schmelzen. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz zerfällt bei 180—190° glatt in HCl, HCN und Rosanilinsalz. $C_{19}H_{18}N_3.CN.3HCl = 2HCl + HCN + C_{19}H_{18}N_3Cl$.

Diazo-p-Rosanilinchlorid $C_{19}H_{13}N_6O.Cl_3$ entsteht beim Behandeln von salzsaurem p-Rosanilin mit salpetriger Säure (E. und O. FISCHER). — $C_{19}H_{13}N_6OCl_3.3AuCl_3$. Gelbe, krystallinische Flocken. Schwer löslich in Wasser.

Diazohydrocyan-p-Rosanilinchlorid $C_{20}H_{12}N_7Cl_3 + 2H_2O$ erhält man bei anhaltendem Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure, alkoholische Lösung von Hydrocyan-p-Rosanilin (FISCHER). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und das Hydrocyanaurin $C_{19}H_{12}(CN)(OH)_3$. Weit complicirter ist die Zersetzung durch Alkohol.

Penthamethylrosanilin (Methylanilinviolett) $C_{24}H_{29}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NH.CH_3).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylanilin durch Kaliumchlorat und Kupfervitriol, durch Kupfernitrat und Kochsalz (HOFMANN, *B.* 6, 357) oder beim Erwärmen desselben mit Benzolsulfochlorid auf 100°. $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = C_{24}H_{28}N_3Cl + 2H_2O + C_6H_5.SH$ (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275). Hexamethyltriamidotriphenylmethan $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ zerfällt beim Schütteln mit Braunstein und verd. Schwefelsäure glatt in Ameisenaldehyd und Methylviolett (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt unter Wasser. Löst sich leicht in Säuren; die Salze werden durch Natron, aber nicht durch Ammoniak zerlegt (HOFMANN). Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium in Pentamethylleukanilin über. — $C_{24}H_{28}N_3.J$. Mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether (HOFMANN).

Pikrat $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heiſsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem (H.).

Brompentamethylrosanilin $C_{24}H_{28}BrN_3O$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Brom auf 120° (BRANDENBURG, BRUNNER, *B.* 10, 1845; 11, 697). — $C_{24}H_{26}BrN_3.3HBr$. Dunkelblaue kupferglänzende, zerflieſsliche Masse. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Durch Behandeln von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist werden violette Farbstoffe (HOFMANN's Violett) dargestellt, gebildet durch den Eintritt von Methylgruppen

an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin. Die Farbstoffe haben eine verschiedene Nuance, je nachdem 3 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind (HOFMANN, *J.* **1863**, 418). Dass sich auch ein Pentamethylrosanilin, auf diese Weise, wird erhalten lassen, kann keinem Zweifel unterliegen. Es ist indessen unzulässig das käufliche HOFMANN'sche Violett mit dem Methylanilinviolett, ohne Weiteres, zu identificiren, weil Letzteres sich vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ ableitet, das käufliche Rosanilin aber, zum größten Theile, aus dem Körper $C_{20}H_{21}N_3O$ besteht und sich vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ableitet. Wurde zur Fabrikation von HOFMANN's Violett ein p-rosanilinhaltiges Präparat verwendet, so enthält es natürlich Methylanilinviolett beigemengt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 294; vrgl. HOFMANN, *B.* 6, 362).

Hexamethyl-p-Rosanilin $C_{25}H_{31}N_3O = OH.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht, neben dem Jodmethylat derselben, beim Erhitzen von Methylanilinviolett mit Holzgeist und Jodmethyl auf 115—120°. Aus der Lösung krystallisirt das Jodmethylat, während das Jodür gelöst bleibt (HOFMANN, *B.* 6, 363). — Jodür $C_{25}H_{31}N_3O.2HJ$. Grüne Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. Jodmethyl und geht in das Jodür des Methylanilinvioletts $C_{24}H_{28}N_3J$ über. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferrothglänzende Prismen, die im durchfallenden Lichte gelbgrün erscheinen.

Jodmethylat $C_{26}H_{32}N_3J_3 = C_{25}H_{31}N_3J_2.CH_3J$. *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang 10 Thle. p-Rosanilin mit 12 Thle. Jodmethyl und 20 Thln. Holzgeist auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 365). — Vrgl. Hexamethylrosanilin (S. 1386).

2. Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{18}O = (CH_3.C_6H_4)C(C_6H_5)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenyltolylmethan $C_{20}H_{18}$ mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 283). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Triamidodiphenyltolylcarbinol (Rosanilin) $C_{20}H_{21}N_3O =$

$[C_6H_4(NH_2)]_2.C[C_6H_3(NH_2).CH_3].OH =$ [Strukturformel: drei Benzolringe an C(OH), je mit NH_2, einer zusätzlich mit CH_3]. *Bildung.*

Die technische Darstellung der Rosanilinsalze geschieht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, p- und o-Toluidin. $C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{21}N_3O + 2H_2O$. Aus reinem o-Toluidin und Anilin kann kein Fuchsin dargestellt werden (O. u. E. FISCHER; ROSENSTIEHL, *B.* 13, 2205). Als Oxydationsmittel sind die verschiedensten Stoffe vorgeschlagen worden: Zinnchlorid (VERGUIN, *J.* 1860, 720), Quecksilbernitrat (GERBER-KELLER, *J.* 1860, 720) u. a. Am bequemsten hat sich die Anwendung der Arsensäure erwiesen (MEDLOCK; GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1860, 721). — *Darstellung.* Man erhitzt, in einer Retorte, Anilinöl mit syrupdicker Arsensäure auf 120—140°. Dabei destillirt mit den Wasserdämpfen ein Theil der Basen unzersetzt über. Den Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure und fällt durch Kochsalz salzsaures Rosanilin. Alle Arsensäure bleibt an Natron gebunden in Lösung und kann daraus durch Zusatz von Kalk und Kreide gefällt werden. Dem käuflichen Fuchsin dürfte, seiner Bildungsweise nach, kein Arsen anhaften. Wenn trotzdem arsenhaltiger Fuchsine häufig genug im Handel vorkommen, so ist dies durch eine ungenügende Reinigung der Waare zu erklären. Namentlich die bei der Oxydation gebildete arsenige Säure scheint dem Fuchsin leicht anzuhaften. Außer dem salzsauren Salze kommt auch zuweilen das essigsaure Rosanilin als Fuchsin im Handel vor.

Um ein absolut arsenfreies Fuchsin herzustellen sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. DEPOUILLY und LAUTH (*J.* 1860, 721) erhitzen Anilinöle mit Anilinnitrat; COUPIER (*J.* 1869, 1162) behandelt Anilinöl (d. h. Anilin mit Toluidin gemengt) mit Nitrotoluol (das Nitrobenzol enthält), Salzsäure und kleine Mengen von metallischem Eisen. COUPIER's Verfahren, zweckmäßig modificirt, durch Weglassung von Salzsäure und Eisen, hat sich technisch bewährt (BRÜNING, *B.* 6, 25).

Für Versuche im Kleinen (Vorlesungsversuche) eignet sich am besten das Erhitzen der Anilin-

öle mit festem Sublimat. (Nach FIELD, *D.* (1865) 177, 410 soll man 2 Thle. Anilinöl mit 1 Thl. Jod gelinde erhitzen und dann das Produkt in Alkohol lösen).

Die Fuchsinbildung wurde zuerst von NATANSON (*A.* 98, 297) 1856 beobachtet, gelegentlich der Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin; dann von HOFMANN (*J.* 1858, 351) bei der Einwirkung von CCl_4 auf Anilin. Früher schon (*A.* 47, 72) (1843) theilte HOFMANN mit, dass Anilin beim Erwärmen mit etwas rauchender Salpetersäure, sich erst blau und dann scharlachroth färbe.

In der Technik werden Anilinöle oxydirt, d. h. Gemenge von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Es bildet sich dabei vorzugsweise das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Sehr wahrscheinlich sind aber demselben kleine Mengen p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ und vielleicht auch der Base $C_{21}H_{23}N_3O$ beigemengt (O. u. E. FISCHER, *A.* 194, 276; *B.* 13, 2206).

Die im Folgenden zu beschreibenden Salze und Derivate sind sämmtlich mit Handelswaare angestellt und beziehen sich daher im Allgemeinen auf das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Es bleibt in den meisten Fällen dahingestellt, ob die analysirten Präparate wirklich homogen waren.

Rosanilin und Rosanilinsalze: HOFMANN, *J.* 1862, 347. — Das freie Rosanilin krystallisirt in Nadeln oder Tafeln. Es ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol. Liefert bei der Destillation Anilin und Ammoniak (HOFMANN, *A.* 132, 163). Verbindet sich mit 1 bis 3 Molekülen einer einbasischen Säure. Die einsäurigen Salze sind sehr beständig; sie sind im durchfallenden Lichte roth und besitzen einen grünen Metallglanz. Ihre alkoholischen Lösungen sind intensiv carmoisinroth gefärbt. Sie färben Wolle und Seide direkt (1 Thl. Fuchsin vermag 200 Thle. Wolle dunkelrosa zu färben). Für das Färben von Baumwolle bedarf es eines Beizmittels (Oelbeize, Gerbstoff, Thonerdesalze), und beim Baumwollendruck mischt man den Farbstoft mit Albumin (oder Caseïn). — Die dreisäurigen Salze sind braungelb, löslicher in Wasser und Alkohol als die einsäurigen. Sie zersetzen sich bei 100° und durch Wasser. Das blausaure Salz verhält sich wie eine Base. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Wasser auf 235° werden Phenol, NH_3, eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$, die in rothen Nadeln krystallisirt und ein öliges Platindoppelsalz liefert, und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ gebildet. Die Säure krystallisirt ebenfalls in rothen Nadeln und löst sich in Alkohol und in siedendem Wasser (LIEBERMANN, *B.* 5, 144). Steigert man die Hitze auf 270°, so zerfällt das Rosanilin in NH_3, Phenol und Dioxybenzophenon $[C_6H_4(OH)]_2.CO$ (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435). Beim Erhitzen von Rosanilin mit salzsäurehaltigem Wasser auf 240° tritt Zerlegung in Anilin, Toluidin und Harze ein (L., *B.* 5, 146).

$C_{20}H_{20}N_3.Cl$ (bei 130°). Rhombische Tafeln. Schwer löslich in Wasser, löslicher in Alkohol. — $(C_{20}H_{20}N_3.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$. Nadeln. Liefert beim Behandeln mit Wasser das Salz $C_{20}H_{20}N_3Cl$. — $(C_{20}H_{20}N_3Cl.2HCl)_2.3PtCl_4$. — $C_{20}H_{20}N_3Br$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_{20}H_{19}N_3)_2.H_2SO_4$ (bei 130°). Metallisch-grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Dicke Krystalle. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das salzsaure Salz. — Oxalat $(C_{20}H_{19}N_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. In Wasser sehr schwer lösliche rothe Nadeln. — Das Tannat ist völlig unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Essigsäure. Carminfarben (KOPP, *J.* 1862, 694).

Hydrocyanrosanilin $C_{20}H_{20}N_3.CN$. *Darstellung.* Siehe p-Rosanilin (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als Krystallpulver gefällt; aus alkoholischer Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Giebt weder Blausäure- noch Rosanilinreaktionen. — Das salzsaure Salz bildet grofse (monokline?) Krystalle; leicht löslich in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und harzig. — Das Pikrat ist ein gelber, flockiger, unlöslicher Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zu einem dunkelgelben Harze zusammenbackt.

Tetrabromrosanilin $C_{20}H_{17}Br_4N_3O$ (?). *Darstellung.* Durch Fällen eines Rosanilinsalzes mit Brom (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 203). — Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen; sie ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Die Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

Methylirte Rosaniline: GIRARD, HOFMANN, *B.* 2, 440.

Monomethylrosanilinsalze entstehen bei der Oxydation von Monomethylanilin [LAUTH, *Réper. chim. appl.* 3, 345 (1861); *Bl.* 7, 363 (1867)].

Trimethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilinsalz mit 2 Thln. Jodmethyl, 8 Thln. Holzgeist und 1 Thl. KOH (HOFMANN, *N. Handw. d. Chemie* 1, 624). Beim Erhitzen eines Gemenges von Mono- und Dimethylanilin mit $CuCl_2$; Rosanilin und Jodgrün setzen sich, in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Trimethylrosanilin (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 200). — Das Jodür $C_{23}H_{26}N_3J$ krystallisirt; löst sich schwer in Wasser,

leicht in Alkohol. — Das salzsaure und das essigsaure Salz kommen im Handel als HOFMANN's Violett vor.

Tetramethylrosanilin $C_{24}H_{29}N_3O$. *Bildung.* Das Jodür $C_{24}H_{28}N_3J$ wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün, im Großen, gewonnen. Es entsteht auch aus dem Jodgrün durch Erhitzen auf 120—150°. — Lange, dünne, blauviolette Nadeln. Aeußerst löslich in Alkohol.

Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$. *Darstellung.* Das Jodür (Jodgrün) wird durch Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 2 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Jodmethyl auf 100° dargestellt. Das Produkt wird mit heißem Wasser behandelt, die ungelösten violetten Farbstoffe abfiltrirt und die Lösung mit Soda genau neutralisirt und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wird der Rest an Beimengungen abgeschieden und aus der Lösung wird nun durch Pikrinsäure das Pikrat des Pentamethylrosanilins — käufliches Jodgrün — gefällt.

Aus der Lösung des Chlorürs wird durch conc. Kalilauge ein chlorhaltiges, bräunliches Harz abgeschieden, das sich in reinem Wasser leicht löst und erst an Silberoxyd alles Chlor abgiebt. Das so dargestellte freie Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$ ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus nur durch sehr concentrirte Kalilauge als farbloses Harz gefällt. Es löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure zur farblosen Flüssigkeit ($C_{25}H_{31}N_3O.2HCl$?), die erst beim Erwärmen (unter Bildung von $C_{25}H_{31}N_3Cl$) grün wird (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 2351). — Das Chlorid trocknet im Vacuum zu einer grünen, durchsichtigen, glasartigen Masse ein. — $C_{25}H_{33}N_3O.Cl_2.ZnCl_2$. Schön krystallisirtes, käufliches „Jodgrün". Verliert erst bei längerem Stehen im Vacuum 1 Mol. Wasser. Löslich in Wasser. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Säuren gelbbraun (APPENZELLER, *B.* 6, 965). — $C_{25}H_{31}N_3Cl_2.PtCl_4$. Brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. $C_{25}H_{31}N_3J_2 + H_2O$. Grüne, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Verliert beim Erwärmen Jodmethyl und bildet $C_{24}H_{28}N_3J$. Giebt mit Jodzink eine krystallisirte Verbindung. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbgrüne, kupferglänzende Prismen (aus Alkohol). Völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Hexamethylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = C_{20}H_{15}(CH_3)_6N_3O$. *Bildung.* Das Jodür wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün erhalten; es bildet sich auch beim Erhitzen von Pentamethylrosanilinjodür mit Jodmethyl oder bei mehrstündigem Erhitzen dieses Jodürs mit Holzgeist, im Rohr, auf 100°. $2C_{25}H_{31}N_3J_2 = C_{26}H_{34}N_3J_3 + C_{24}H_{28}N_3J$. — *Darstellung.* Man erhitzt 5 Thle. Rosanilin mit 6 Thln. Jodmethyl und 10 Thln. Holzgeist 3—4 Stunden lang auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 364). — Braungrüne, metallisch schillernde, lange Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol mit violetter Farbe. Verliert bei 150—160° langsam 2 Mol. Jodmethyl. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Pikrinsäure Tetramethylrosanilinsalz $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$ gefällt. — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium in Tetramethylleukanilin über.

Triäthylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O=[C_6H_4.NH(C_2H_5)]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_2H_5).CH_3]$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1. Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Jodäthyl, 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. KOH (HOFMANN). — Die freie Base entwickelt bei der Destillation Aethylanilin (HOFMANN, *A.* 132, 163). — Das Chlorür und Acetat werden zum Färben benutzt (HOFMANN's Violett). — $C_{26}H_{33}N_3.J_2$. Grünglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit violetter Farbe. Hat einen mehr röthlichen Ton und ist etwas weniger löslich als das entsprechende Trimethylrosanilinsalz.

Teträthylrosanilinjodid $C_{28}H_{36}N_3J$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Triäthylrosanilin mit Jodäthyl (HOFMANN, *J.* 1863, 419). — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt.

Monophenylrosanilin $C_{26}H_{25}N_3O = C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O$. *Bildung.* Entsteht als erstes Produkt bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN, *N. Handw.* 1, 626). — Die Salze werden als Violet impérial rouge in der Färberei angewandt. Sie bilden meist bronzeglänzende Krystalle, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit violettrother Farbe lösen.

Diphenylrosanilin $C_{32}H_{29}N_3O = C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O$. *Bildung.* Entsteht durch weitere Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN). — Die Salze (Violet impérial bleu) haben eine blauviolette Farbe.

Triphenylrosanilin (Anilinblau) $C_{38}H_{33}N_3O = C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3O$. *Bildung.* Die Salze dieser Base (bleu de Lyon, bleu de Paris) entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1862, 696). Beim Erhitzen von rohem (ditolylaminhaltigem) Diphenylamin mit C_2Cl_6 (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1867, 963). Beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylamin und o-Toluidin mit Brom (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1847). $2NH(C_6H_5)_2 + 2NH_2(C_7H_7) + 6Br = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 +$

$NH_3 + 6HBr$. — *Darstellung.* Man erhitzt am besten Rosanilinsalze von organischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure) mit Anilin. Die freie Base erhält man durch Eingiefsen der Lösung eines Salzes in alkoholischem Ammoniak in Wasser (HOFMANN, *J.* 1863, 417). — Kaum krystallinisch. Färbt sich beim Waschen und Trocknen bläulich. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Einsäurige Base. Giebt bei der trockenen Destillation Diphenylamin.

Salze: HOFMANN, *A.* 132, 162. — $C_{38}H_{32}N_3Cl$. Bläulichbraune Krystallkörner die bei 100° rein braun werden. Völlig unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich mit blauer Farbe, in Alkohol. — $(C_{38}H_{31}N_3)_2.H_2SO_4$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz.

Anilinblausulfonsäuren: BULK, *B.* 5, 417. 1. **Monosulfonsäure** $C_{38}H_{30}N_3(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch 5—6 stündiges Erwärmen von salzsaurem Rosanilin mit Vitriolöl auf 30°. — Dunkelblaue Masse, die zu metallglänzenden Körnern eintrocknet. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze sind wenig gefärbt. Erwärmt man sie aber mit Säuren (selbst Essigsäure), so wird die stark färbende Säure abgeschieden. Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° in farblose Triphenylleukanilinsulfonsäure über. — $Na.C_{38}H_{30}N_3SO_3$. Grauschwarz, amorph. Leicht löslich in heifsem Wasser mit blauer Farbe. Bildet das käufliche (wasserlösliche) Alkaliblau oder Nicholsonblau (die Salze des Triphenylrosanilins sind in Wasser unlöslich und lösen sich nur in Alkohol).

2. Die **Disulfonsäure** erhält man beim Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem Triphenylrosanilin mit 5—6 Thln. Schwefelsäure auf 60°. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Monosulfonsäure. Das in kaltem Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet das käufliche, wasserlösliche Blau.

3. **Trisulfonsäure** entsteht neben der Disulfonsäure. Giefst man das Produkt der Einwirkung in Wasser, so wird die Disulfonsäure niedergeschlagen, während die Trisulfonsäure gelöst bleibt. Sie kann durch Sättigen der Lösung mit NaCl in feinen Flocken gefällt werden. — Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

4. **Tetrasulfonsäure.** *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin. — *Darstellung.* 1 Thl. Anilinblau wird mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 140° erhitzt. — Metallglänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium, auf 100°, entsteht Triphenylleukanilintetrasulfonsäure. — $Pb_2.C_{38}H_{27}N_3S_4O_{12}$ (bei 100°).

Tribenzylrosanilinjodmethylat $C_{42}H_{40}N_3J = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3.CH_3J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rosanilin mit einer Mischung von Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist (HOFMANN, *B.* 6, 263). — Metallisch-grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslicher in heifsem.

Tritolylrosanilin $C_{41}H_{39}N_3O = [(NH.C_7H_7).C_6H_4]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_7H_7).CH_3]$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Rosanilinacetat mit 2 Thln. p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 132, 290). $C_{20}H_{21}N_3O + 3C_7H_7.NH_2 = C_{41}H_{39}N_3O + 3NH_3$. — Die Salze sind meist löslicher als jene des Triphenylrosanilins. Bei der Destillation liefern sie Phenyltolylamin. — $C_{41}H_{38}N_3Cl$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle, unlöslich in Wasser.

Acetylrosanilin $C_{22}H_{21}N_3O = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid auf 180° (BECKERHINN, *J.* 1870, 768). — Röthlichbraun. Unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien, löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2. Verbindet sich mit Säuren. — $C_{22}H_{21}N_3O.HCl$. Dunkelblau, metallglänzend. Löst sich mit violetter Farbe in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Diazorosanilin. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in salzsanres Rosanilin (CARO, WANKLYN, *Z.* 1866, 511). — Die Diazorosanilinsalze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $(C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3)_2.3PtCl_4 + 6H_2O$ (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 279). — $C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3.3AuCl_3$. Hellgelber, flockig-krystallinischer Niederschlag (F.).

Diazohydrocyanrosanilin. *Darstellung.* Durch Behandeln von salzsaurem Hydrocyanrosanilin mit salpetriger Säure entsteht salzsaures Diazohydrocyanrosanilin (E. u. O. FISCHER). — $C_{20}H_{14}(CN)N_6.Cl_3.3AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Beim Kochen des Sulfates mit Wasser entsteht Hydrocyanaurin.

Rosanilin und Aldehyde: SCHIFF, *A.* 140, 101.

Triäthylidendirosanilin $C_{46}H_{45}N_7O_3 = (C_{20}H_{18}N_3)_2(C_2H_4)_3.HNO_3$. *Bildung.* Durch Versetzen von Rosanilinnitrat mit Aldehyd und Salzsäure (LAUTH, WILLM, *Wagner's Jahrb. d. Technol.* 1862, 565). — Blauer Farbstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Salzlösungen.

Das aus Fuchsin darstellbare, schwefelhaltige Aldehydgrün ist bei den Farbstoffen beschrieben.

Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_5H_{10})$. *Bildung.* Beim Behandeln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Rosanilinsalzen mit Valeraldehyd entstehen Salze des Valerylidenrosanilins (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Einsäurige Base. Die Salze sind unlöslich in Wasser, Aether und in verdünnten Säuren. Leicht löslich mit violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol und Jodäthyl entsteht ein Monoäthylderivat.

Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3 = C_{20}H_{17}N_3(C_7H_{14})$. *Darstellung.* Aus Rosanilinsalzen, schwefliger Säure und Oenanthol (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Verhält sich ganz wie das Valerylidenderivat. — $C_{27}H_{31}N_3.2HCl.PtCl_4$. Gelb. — $C_{27}H_{31}N_3.HAsO_3$. Kupferroth.

Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_7H_{14})_3$. *Bildung.* Das Acetat entsteht beim Zusammenreiben von Rosanilinacetat mit Oenanthol (SCHIFF). — $C_{61}H_{74}N_6.2HCl.PtCl_4$. Schmutzig, gelbbrauner, krystallinisch-flockiger Niederschlag. — $C_{61}H_{74}N_6.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{61}H_{74}N_6.H_3AsO_4$. — Acetat $C_{61}H_{74}N_6.(C_2H_4O_2)_2$. Kupferglänzende Masse; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit tief violettblauer Farbe.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{23}N_3$ s. Bittermandelöl.

LXXVIII. Alkohol $C_nH_{2n-24}O$.

Hydrophenolphtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH(C_6H_4Cl) \\ CH(OH) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorphenylanthranol $CO \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_3Cl \end{smallmatrix} \rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 202, 97). — Lange Nadeln (aus CS_2). Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Dichlorphenylanthranol. Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2; schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

LXXIX. Alkohol $C_nH_{2n-26}O$.

Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ C(OH) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von (1 Thl.) Triphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ in 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER *A.* 202, 55). Der Niederschlag wird mit kalter Sodalösung gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallirt. — Gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 141—144°. Zersetzt sich zum größten Theil bei der Destillation. Mit gelber Farbe löslich in heißem Alkohol, Ligroïn, Aceton. Sehr leicht löslich in Aether mit stark grüngelber Fluorescenz. Löst sich, beim Erwärmen, in verd. ätzenden kohlensauren Alkalien. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure Phenyloxanthranol $CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_5$. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$ und beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 170° Phenylanthracenhydrür $C_{20}H_{16}$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylanthranol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton mit blauer Fluorescenz. Ist gegen verdünnte Alkalien sehr beständig, wird aber von Vitriolöl sofort verseift.

Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_4Cl) \\ C(OH) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3Cl$. *Bildung.* Durch Kochen von Phenolphtalideïnchlorid $CO \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_3Cl \end{smallmatrix} \rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Zinkstaub und Essigsäure (BAEYER, *A.* 202, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sehr schwer löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und CS_2. Geht durch Oxydationsmittel in Phenolphtalideïnchlorid über und durch Natriumamalgam in Hydrophtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O$. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt, das durch Feuchtigkeit sehr rasch in HBr und Phenolphtalideïnchlorid zerfällt.

Tetramethyldiamidophenylanthranol — s. Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

LXXX. Alkohol $C_nH_{2n-30}O$.

Diphenylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylphenylketon $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1189). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151°. In Alkohol und Benzol äufserst leicht löslich.

Alkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Im Nachfolgenden sind nur solche Alkohole (Glykole) zusammengestellt, welche zwei Hydroxylgruppen in der Seitenkette enthalten. Diejenigen (alkoholartigen) Körper, in welchem blos ein Hydroxyl vorhanden, das andere Sauerstoffatom aber ganz an Kohlenstoff oder an Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w. gebunden ist, sind bei den Ketonen (als Oxyketone z. B. $CH_2(OH).CO.C_6H_5$), Chinonen u. s. w. abgehandelt. Die beiden Hydroxyle können in einer oder in zwei Seitenketten vorkommen.

LXXXI. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Alkohole $C_8H_{10}O_2$.

1. **Phtalalkohol** $o\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden Lösung von 1 Thl. Phtalylchlorid in 5 Thln. Eisessig mit Natriumamalgam. Der gebildete Phtalalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt (HESSERT, *B.* 12, 646). $C_6H_4(CO.Cl)_2 + 8H = C_6H_4(CH_2.OH)_2 + 2HCl$. — Krystalle. Schmelzp.: 56—62°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von kaltem Vitriolöl, unter vorübergehender Rothfärbung, rasch verharzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalid $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle O$, von $KMnO_4$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Absorbirt leicht Salzsäuregas unter Bildung des nicht flüchtigen Chlorids $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$ (s. o-Xylol).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 17°. Destillirbar (H.).

2. **p-Tolylenalkohol** $p\text{-}C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich leicht mit Wasserstoffsäuren. Wird von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid mit sehr conc. alkoholischem Kali auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 16, 193). — Flüssig. Siedep.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Benzoylchlorid ein öliges Benzoylderivat.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4(CH_2.C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tolylenchlorid, Kaliumacetat und Alkohol bei 150° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Blätter. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Monobenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumbenzoat auf 100° (GRIMAUX, *A.* 155, 341). — Lange, dünne Nadeln. Sehr löslich in Alkohol und Aether.

Condensationsprodukte $n\text{-}(C_8H_8O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylenchlorid mit Wasser auf 200° oder beim Destilliren desselben mit sehr concentrirter, wässeriger Kalilauge (GRIMAUX). — Gelb, amorph, unlöslich, schmilzt gegen 300°.

3. **Styrolenalkohol** (Phenylglykol) $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Austausch der Bromatome im Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ gegen Hydroxyl (ZINCKE, BREUER, *B.* 11, 1400). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Styrolbromid mit $^1/_2$ Thl. Kaliumcarbonat und 2 Thln. Wasser. — Krystallisirt aus einem Gemenge von Ligroïn und Benzol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 67—68° (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1006). Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig, schwer in Ligroïn. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Pinakolin C_8H_8O über. Mit einer Schwefelsäure von 20% entsteht α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und mit Schwefelsäure von 65% der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat zu Bittermandelöl oxydirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) entstehen Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ und Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$ ölig. (WACHENDORFF, ZINCKE. *B.* 10, 1006).

Dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 96—97°. Sublimirbar.

Styrolrhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5.CH(SCN).CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Styrolbromid mit Rhodankalium und Alkohol (NAGEL, *J.* 1880, 404). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Toluol, weniger in Wasser und Ligroïn. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium Distyrolsulfid. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure NH_3 und H_2S. Oxydationsmittel erzeugen Benzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_{10}H_8N_2S_2.C_6H_6$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 61—62°. Zersetzt sich an der Luft (N.).

Distyrolsulfid $(C_8H_8)_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styrolrhodanid mit alkoholischen Schwefelammonium auf 100—120° (NAGEL, *J.* 1880, 404). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmelz.: 150—151°.

Nitrostyrolrhodanid $C_{10}H_7N_3S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(SCN).CH_2(SCN)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Styrolrhodanid mit rauchender Salpetersäure (NAGEL). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 111—112°. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

Aether (Pinakolin) $C_8H_8O = C_6H_5.\overbrace{CH.CH_2}^{O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrolenalkohol mit wässeriger Schwefelsäure (von 16%) (ZINCKE, BREUER. *B.* 11, 1402). — Dickes, gelbliches Oel. Siedep.: 260° bei 50 mm. Unlöslich in Wasser. Geht beim Kochen mit Schwefelsäure (von 20%) oder mit conc. Salzsäure, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.COH$ über. Schwefelsäure von 65% erzeugt den Kohlenwassersoff $C_{16}H_{12}$. Mit PBr_5 entsteht Styrolbromid. Benzoësäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein, aber mit Benzoësäure entsteht Styrolendibenzoat $C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$.

LXXXII. Alkhole $C_nH_{2n-14}O_2$.

Alkohole $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$.

1. **Hydrobenzoïn.** *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZININ *A.* 123, 125); entsteht, neben Benzylalkohol und Isohydrobenzoïn, beim Behandeln von Bittermandelöl mit Natriumamalgam (FITTIG, AMMANN *A.* 168, 67). Beim Behandeln von Benzoïn $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (ZININ *Z.* 1866, 343) oder mit Natriumamalgam (GRIMAUX *B.* 2, 281). Aus Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ und Natriumamalgam (FORST, ZINCKE). Stilbenbromid giebt beim Behandeln mit Silberacetat oder Benzoat Essigester von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoin (FORST, ZINCKE *A.* 184, 254; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 345; 160, 177). — *Darstellung.* Je 10 g Bezoïn werden mit 100—120 g Alkohol (von 40—50%) gelinde erwärmt und mit kleinen Stücken 4procentigen Natriumamalgams versetzt, bis alles Benzoïn gelöst ist. Das freiwerdende Natron wird von Zeit zu Zeit nahezu mit H_2SO_4 abgestumpft. Dann verdunstet man den meisten Alkokol und fällt die Flüssigkeit mit Wasser. Hierdurch wird Hydrobenzoïn gefällt, während alle Benzoësäure in Lösung bleibt. Das rohe Hydrobenzoïn nimmt man in Alkohol auf, filtrirt vom ungelösten Benzoïnpinakon $C_{28}H_{26}O_4$ ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Das gefällte Hydrobenzoïn wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; in den Mutterlaugen bleibt eine kleine Menge Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE *A.* 198, 151). — Atlasglänzende Blättchen (aus Essigsäure oder wässrigem Alkohol); monokline Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 134° (FORST, ZINCKE). Siedet oberhalb 300°. Löslich in 400 Thln. Wasser bei 15° und in 80 Thln. siedenden Wassers (FITTIG, AMMANN). Leicht löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure erst in Benzoïn und dann in Benzil über; mit Chromsäuregemisch entsteht Bittermandelöl (ZINCKE *A.* 198, 121). Liefert bei der Behandlung mit PCl_5 zwei (α und β) Stilbenchloride $C_{14}H_{12}Cl_2$, mit PCl_3 aber nur α-Chlorid und mit PBr_5 nur ein Bromid $C_{14}H_{12}Br_2$. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.COH$.

Anhydrid $C_{14}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH \end{matrix} > O$. *Darstellung.* Man kocht je 10 gr Hydrobenzoïn mit 200 gr 20procentiger Schwefelsäure ½ Stunde lang am Kühler, giebt dann Wasser hinzu und destillirt den Diphenylaldehyd ab. Den Rückstand zieht mnn mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. (BREUER, ZINCKE; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT *A.* 160, 186). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelp.: 131—132°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig

und in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 250—270° in Bittermandelöl und Stilben. $2C_{14}H_{12}O = 2C_7H_6O + C_{14}H_{12}$. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure die Körper $(C_{15}H_{18}O_2)x$, $C_{28}H_{22}O_3$ und Benzoësäure. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor auf 200° zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und einem flüchtigen Oel reducirt, das von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt wird. Schwefelsäure (von 20%) wirkt erst bei 200—210° auf Hydrobenzoïnanhydrid ein und bildet Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$. Leichter wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein und erzeugt, bei 160—170°, Diphenylaldehyd, α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ und harzige Nebenprodukte. Beim Kochen des Anhydrids mit Benzoylchlorid entsteht α-Stilbenchlorid; ebenso wirkt PCl_5. Mit Essigsäure vereinigt sich das Anhydrid schon bei 160—170° zu Hydrobenzoïndiacetat, während Essigsäureanhydrid erst bei 230—240° einwirkt und dann, neben Hydrobenzoïndiacetat, noch Stilben und Bittermandelöl liefert.

Chlorid $C_{14}H_{12}.Cl_2$ (Stilbenchlorid). — **Bromid** $C_{14}H_{12}Br_2$ (Stilbenbromid) — siehe Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ S. 1243, 1244.

Monacetat $C_{16}H_{16}O_3 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 190). — Lange Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 84° (FORST, ZINCKE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberacetat; beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN; FORST, ZINCKE; vrgl. SCHWANERT, LIMPRICHT). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Nicht leicht löslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Monobenzoat $C_{21}H_{18}O_3 = OH.C_{14}H_{12}.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrobenzoïn mit 3 Thln. Benzoësäureanhydrid auf 160° (FORST, ZINCKE). Man befreit das Rohprodukt durch Soda von der Benzoësäure, hierauf durch kochendes Wasser vom freien Hydrobenzoïn und behandelt es endlich mit Aether. Dadurch wird nur Monobenzoat ausgezogen, während das Dibenzoat ungelöst bleibt. — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid; beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberbenzoat (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, etwas leichter in kochendem Eisessig, Xylol und heifsem Alkohol.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $(C_{15}H_{18}O_2)x$ und Benzoësäure, beim Eintragen von CrO_3 in eine kochende Lösung von je 1 g Hydrobenzoïnanhydrid in 20—30 ccm Eisessig (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 169). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst der Körper $C_{28}H_{22}O_3$ aus. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154,5—155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert bei längerem Kochen mit CrO_3 und Essigsäure einen bei 97—98° schmelzenden Körper, der aus Alkohol in grofsen Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° werden Dibenzyl und der Körper $C_{15}H_{18}O$ gebildet.

Verbindung $(C_{15}H_{18}O_2)x$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Hydrobenzoïnanhydrid mit CrO_3 und Essigsäure; beim Erhitzen des Körpers $C_{28}H_{20}O_3$ mit HJ und Phosphor auf 200° (BREUER, ZINCKE). — Breite Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$.

2. **Isohydrobenzoïn** $C_{14}H_{12}(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrobenzoïn, bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam, in gröfserer Menge namentlich dann, wenn das Amalgam auf ein (am Kühler) erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Alkohol entsteht mehr Hydrobenzoïn als Isohydrobenzoin, und zwar um so mehr, je stärker der Alkohol ist (FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 70). Stilbenbromid und Silberacetat liefern das Monacetat des Isohydrobenzoïns und die Diacetate von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn; aus Stilbenbromid, Kaliumacetat und Eisessig erhält man Isohydrobenzoïndiacetat, neben Stilben und einer sehr kleinen Menge Hydrobenzoïndiacetat. (Stilbenbromid, Alkohol und Kaliumacetat liefern nur Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$) (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262). — *Darstellung.* Stilbenbromid, gelöst in der dreifachen Menge Eisessig, wird mit (dem

$1^1/_2$fachen der theoretischen Menge) Kaliumacetat 10—12 Stunden lang am Kühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man ab (auf dem Filter bleiben KBr, Stilben und Stilbenbromid), wäscht den Niederschlag mit Eisessig und destillirt aus den Filtraten die meiste Essigsäure ab. Den Rest sättigt man mit Alkali, zieht durch Aether das gebildete Isohydrobenzoïndiacetat aus und zerlegt es durch Kochen mit alkoholischem Kali. Das freie Isohydrobenzoïn krystallisirt man aus Wasser um (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 154). — Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol, Aether oder verdünnter Essigsäure; aus Aether werden monokline Prismen erhalten. Aus heifsem Wasser werden kleine, wasserhaltige Krystalle erhalten, die bei 95—96° schmelzen, jedoch sehr rasch das Wasser verlieren und dann undurchsichtig werden. Die wasserfreien Krystalle schmelzen bei 119,5°; man erhält sie stets bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung oder bei starkem Eindampfen derselben. 1 Thl. löst sich in 526 Thln. Wasser bei 15° und in 820 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol leichter als Hydrobenzoïn. Auch in Essigsäure (von 30—50%) ist Isohydrobenzoïn leichter löslich als Hydrobenzoïn (F., Z.). Verhält sich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) wie Hydrobenzoïn. Giebt mit PCl_3 oder PCl_5 nur α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$; mit PBr_5 entsteht Stilbenbromid. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$; es wird aber mehr Anhydrid und weniger Aldehyd erhalten als aus Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid werden Isohydrobenzoïn-, Mono- und Dibenzoat gebildet und daneben Hydrobenzoïndibenzoat. Es kann also Isohydrobenzoïn zum Theil in Hydrobenzoïn umgewandelt werden (FORST, ZINCKE).

Anhydrid $C_{14}H_{12}O$. Gypsähnliche, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 101—102,5°. In Alkohol leichter löslich als Hydrobenzoïnanhydrid. Verhält sich bei starkem Erhitzen, gegen HCl, Chlorbenzoyl, Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie gegen CrO_3 und Essigsäure ganz wie Hydrobenzoïnanhydrid. Mit PCl_5 entsteht aber, aufser α-Stilbenchlorid, viel eines chlorhaltigen Körpers $C_{28}H_{23}ClO$. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid bei 160—170° und fast gar nicht mit Essigsäure bei 250°; dafür wirken Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid auf Isohydrobenzoïnanhydrid ganz wie auf Hydrobenzoïnanhydrid (BREUER, ZINCKE).

Monacetat $OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Entsteht in grofser Menge bei der Einwirkung von Kaliumacetat oder Silberacetat auf Stilbenbromid (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 282). — Gleicht der isomeren Hydrobenzoïnverbindung, krystallisirt aber in dickeren, kürzeren Nadeln und schmilzt bei 87—88°.

Diacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN); aus dem Monoacetat mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Löst man die Blättchen in kaltem Alkohol und lässt die Lösung langsam verdunsten, so krystallisiren rhombische Prismen, welche das erste Mal bei 117—118°, dann aber bei 105—106° schmelzen (F., Z.). Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Acetochlorid $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)Cl$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — LIMPRICHT und SCHWANERT (*A.* 162, 182) geben diesem Körper die Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)_2$.

Monobenzoat $OH.C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)$. *Bildung.* Ensteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150—160° (FORST ZINCKE). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Stilbenbromid und Silberbenzoat; durch Erhitzen von Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger löslich als das Monobenzoat.

Verbindung $C_{28}H_{23}ClO$. (?) *Bildung.* Entsteht, neben α-Stilbenchlorid, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 167). — Harzig; wandelt sich nur sehr langsam in Warzen um. Schmelzp.: 149—150°.

Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Benzylsulfid $(C_7H_7)_2S$ (BARBIER, *J.* 1876, 421). — Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu unbeständigen rothen Nadeln und mit Dinitroanthrochinon (von FRITZSCHE) zu hellgelben, rhombischen Lamellen.

2. Acetophenonpinakon $C_{16}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_3 \\ C_6H_5.C(OH).CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ in verdünntem Weingeist mit Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 147; 6, 1005; BUCHKA, *B.* 10, 1714). — Lange Spiefse oder

kurze Prismen. Schmelzp. 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Kochen, vollständig beim Erhitzen im Rohr auf 280—300°, in Acetophenon und Methylphenylcarbinol. $[C_6H_5.C(OH).CH_3]_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CH(C_6H_5).OH$ (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 641). Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit verd. Schwefelsäure auf 150° in Wasser und das Pinakolin $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ zerlegt. Mit Acetylchlorid entsteht ein öliger, chlorhaltiger Körper; mit Essigsäureanhydrid (bei 180—200°) der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

3. Alkohole $C_{20}H_{26}O_2$.

1. **Propylphenonpinakon** $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).C_3H_7\\ C_6H_5.C(OH).C_3H_7\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Normalpropylphenylketon (gelöst in wässerigem Alkohol) mit Natriumamalgam (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 499). — Spießige Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 64°.

2. **Hydrocuminoïn** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ mit Natriumamalgam (in ätherischer Lösung) (CLAUS, *A.* 137, 104) oder mit Zink und alkoholischer Salzsäure (RAAB, *B.* 10, 54). Aus Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ mit Natriumamalgam (BOESLER, *B.* 14, 324). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von conc. Salpetersäure in Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2$ übergeführt. Mit PCl_5 entsteht das

Chlorid $C_{20}H_{24}Cl_2 = C_9H_{11}.CHCl.CHCl.C_9H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185°.

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = C_{20}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Hydrocuminoïn und Acetylchlorid (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°.

LXXXIII. Alkohol $C_nH_{2n-18}O_2$.

Hydrophenanthrenchinon $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4.C.OH\\ C_6H_4.C.OH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ (GRAEBE, *A.* 167, 146). — Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, oxydirt sich aber in Lösungen, an der Luft, ziemlich rasch, indem zuerst braunschwarzes, krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Hydrophenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 202°. Sublimirt schwer. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heißem Benzol. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon. Kalilauge (spec. Gew. 1,3) ist ohne Wirkung, nur eine stärkere Lauge bewirkt Verseifung.

LXXXIV. Alkohol $C_nH_{2n-22}O_2$.

Alkohol $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4[CH(C_6H_5).OH]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Dibenzoylbenzol $C_6H_4.(CO.C_6H_5)_2$ mit Natriumamalgam (WEHNEN, *B.* 9, 310). — Atlasglänzende Nadeln (aus heißem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Natron, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von CrO_3 sehr leicht zu Dibenzoylbenzol oxydirt. Verbindet sich leicht mit Essigsäure, giebt aber mit Acetylchlorid kein Acetat.

Acetat $C_{22}H_{20}O_3 = OH.C_{20}H_{16}.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Eisessig. — Warzen. Schmelzp.: 94—97° (W.).

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 160°. — Quadratische Täfelchen. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig (W.).

Dibenzoat $C_{34}H_{26}O_4 = C_{20}H_{16}(C_7H_5O_2)_2$. Warzen. Schmelzp.: 185—186° (W.).

LXXXV. Alkohol $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. **Benzpinakon** $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln

von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 26; ZINCKE, THÖRNER, *B.* 10, 1473). — *Darstellung.* Man kocht $^1/_4$ Stunde lang, unter heftigem Schütteln, ein Gemenge von 1 Thl. Benzophenon, 2 Thln. Zinkstreifen und 10 Thln. Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O), giefst die Lösung ab, kühlt ab, filtrirt, kocht das Filtrat wieder $^1/_4$ Stunde lang mit den Zinkstreifen und wiederholt dies noch einige Male, unter Zusatz neuer Zinkmengen. Alles auskrystallisirte Benzpinakon wird mit Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O) gewaschen, und aus (dem 13—14fachen Gewicht) kochendem Eisessig umkrystallisirt (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 426). — Prismen. Schmelzp.: 168° (Z.). Zerfällt beim Schmelzen vollständig in Benzophenon und Diphenylcarbinol. $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CO + (C_6H_5)_2.CH(OH)$. Löslich in 39 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), in 26 Thln. kochendem Benzol, in 11,5 Thln. kochendem Eisessig (Z.); löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$. Verändert sich (geht in Benzpinakolin über?) beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol und namentlich aus verdünnter Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren: Acetylchlorid und Benzoylchlorid bewirken nur Spaltung im Wasser und Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$. Ebenso wirken PCl_5, Eisessig (bei 180—200°), conc. Jodwasserstoffsäure (bei 170—180°), conc. Salzsäure (bei 200°), verd. Schwefelsäure (bei 180° bis 200°). Essigsäureanhydrid bewirkt bei 180—200° Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon, und die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° tritt Reduktion zu Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ ein.

Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2.C(SH).C(SH).(C_6H_5)_2$ [oder eher: $(C_6H_5)_2CH.S.S.CH(C_6H_5)_2$?]. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ (BEHR, *B.* 5, 970) oder von Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (ENGLER, *B.* 11, 925) auf alkoholisches Kaliumsulfhydrat; bei längerer Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzophenon (ENGLER). $2(C_6H_5)_2CO + 3H_2S = C_{26}H_{22}S + 2H_2O + S_2$. Beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit P_2S_5 (ENGLER). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (ENGLER). Wenig löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Liefert bei der Destillation eine kleine Menge Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$ (B.). Geht beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver sehr leicht in Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ über (E.). Wird von CrO_3 zu Benzophenon oxydirt. Verbindet sich nicht mit Metalloxyden.

2. Alkohole $C_{28}H_{26}O_2$.

1. **Phenyltolylpinakon** $\frac{C_6H_5}{CH_3.C_6H_4}\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon mit Zink und Schwefelsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1476). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Ligroïn. Zersetzt sich beim Schmelzen und ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol. Wird von Chromsäure leicht in Phenyltolylketon übergeführt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid, conc. Salzsäure oder conc. Essigsäure (bei 180—200°) und von verdünnter Schwefelsäure (bei 150—160°) in Wasser und β-Phenyltolylpinakolin $C_{28}H_{24}O$. Bleibt eine alkoholische, mit etwas HCl versetzte, Lösung des Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich α-Phenyltolylpinakolin.

2. **Desoxybenzoïnpinakon** $\begin{matrix}C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5\\ C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 60). Beim Behandeln von Benzoïn mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZAGUMENNY, *Ж.* 7, 46; vgl. GOLDENBERG, *A.* 174, 332). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. KOH in 7 Thln. Alkohol trägt man 2 Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Desoxybenzoïn ein und erwärmt gelinde. Die Reaktion ist beendet, sobald die braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergegangen ist. Man filtrirt dann den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 353). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 213° (Z.). 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kochendem und in 150 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); 1 Thl. löst sich in 25 Thln. kochendem Eisessig. Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat. $C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{13}(OH)$.

3. **Isodesoxybenzoïnpinakon** (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von je 4 g Benzoïn mit der Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Weingeist (von 92%) auf 150° (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 98). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 61°. In jedem Verhältniss in Aether und starkem Weingeist löslich. Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure einen flüchtigen **Körper** $C_{28}H_{24}O$, der sich leicht in heifsem Weingeist löst und daraus in bei 108° schmelzenden Krystallen abscheidet.

LXXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-42}O_2$.

Phenylnaphtylpinakon $C_{34}H_{26}O_2$ (?) $= \frac{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylnaphtylcarbinol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von α-Phenylnaphtylketon (LEHNE, *B.* 13, 1360). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°.

Alkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. **Benzenylalkohol** $C_7H_8O_3 = C_6H_5.C(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Natriumalkoholat auf 100° (LIMPRICHT, *A.* 135, 87). — Flüssig. Siedep.: 220—225°.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5.C(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Benzotrichlorid und Silberacetat (LIMPRICHT). — Zerfällt sehr leicht in Essigsäureanhydrid und Essigbenzoësäureanhydrid (S. 1094).

2. **Stycerin** $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styronbromid $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CH_2(OH)$ mit 30 Thln. Wasser und etwas Silberacetat auf 150—165° (GRIMAUX, *J.* 1873, 404). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether. Nicht destillirbar.

Alkohol mit 4 Atomen Sauerstoff.

Phtalylpinakon $C_{16}H_{18}O_4 = C_{16}H_{14}(HO)_4$ — s. Säuren $C_8H_8O_2$.

Phenolalkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

Als Phenolalkohole bezeichnen wir diejenigen (mehrwerthigen) alkoholartigen Verbindungen, welche Hydroxylgruppen sowohl im Kern, wie in der Seitenkette enthalten. Phenolalkohole mit 2 Atomen Sauerstoff sind also zweiatomige Verbindungen, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen (organischen) Säure verbinden. Von Mineralsäuren werden die Phenolalkohole leicht zersetzt, unter Bildung harziger Anhydride.

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Kernes durch Alkyle vertreten und in der Seitenkette nur eine Hydrozylgruppe vorhanden, wie z. B. im Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$, so nimmt der Körper durchaus den Charakter eines einatomigen, aromatischen Alkohols an. Der Anisalkohol zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzylalkohol. Die Phenolalkohole werden durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2 = OH.C_nH_{2n-8}.COH$ mit Natriumamalgam dargestellt.

LXXXVIII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. **Phenolalkohole** $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OH$.

1. **o-Oxybenzylalkohol** (Saligenin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Emulsin auf Salicin. (PIRIA, *A.* 56, 37). $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glukose). Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, REINEKE *A.* 128, 179). Beim Erhitzen von (37 Thln.) Phenol mit (3 Thln.) Methylenchlorid, (4 Thln.) NaOH und (5 Thln.) H_2O auf 100°. (GREENE, *Am.* 2, 19). $C_6H_5(OH) + CH_2Cl_2 + H_2O = C_7H_8O_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst 50 Thle.

Salicin mit 200 Thln. Wasser und fügt 3 Thle. Emulsin hinzu. (Das Emulsin gewinnt man durch 2—3stündiges Maceriren von 1 Thl. gepressten Mandeln mit 2—3 Thln. Wasser und Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.) Nach 10—12stündigem Stehen zieht man das gebildete Saligenin durch Schütteln mit Aether aus und krystallisirt es aus Benzol (BEILSTEIN, SEELHEIM, *A*. 117, 84) um (PIRIA). — Rhombische Tafeln oder kleine Rhomboëder. Schmelzp.: 82°. Sublimirt zum Theil schon bei 100°. Spec. Gew. = 1,1613 bei 25°. Löslich in 15 Thln. Wasser von 22°, fast in jedem Verhältniss in siedendem (P.); löslich in 52,5 Thln. Benzol bei 18°, viel leichter in siedendem (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wird von Oxydationsmitteln zunächst in Salicylaldehyd übergeführt. Geht beim Behandeln mit Mineralsäuren, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit PCl_3 u. s. w. in Saliretin über. Beim Einleiten von Chlorgas in wässrige Saligeninlösung entsteht Trichlorphenol.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Saligenin, Kali und Jodmethyl. (CANNIZZARO, KÖRNER, *B*. 5, 436). — Flüssig. Siedep.: 247,5° bei 765 mm. Spec. Gew. = 1,1200 bei 23°; = 1,0532 bei 100°.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Saligenin, C_2H_5J und KOH. (BÖTSCH, *M*. 1, 621). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 265°. Erstarrt bei 0°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Salicyläthyläthersäure.

Saliretin $C_{14}H_{14}O_3 = (OH)C_6H_4.CH_2.OC_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung verdünnter Säuren u. s. w. auf Saligenin (PIRIA). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 80°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in mäfsig verdünntem Weingeist und fällt die Lösung mit Salzwasser (KRAUT, *A*. 156, 124). — Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren und durch Salzwasser gefällt. Giebt beim Behandeln mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat weder Salicylaldehyd noch Salicylsäure.

Das von GERHARDT (*A. ch.* (3) 7, 215), durch Behandeln von Saligenin mit Schwefelsäure dargestellte **Saliretin** entspricht der Formel $C_{28}H_{26}O_5 = 4C_7H_8O_2 - 3H_2O$. — BEILSTEIN und SEELHEIM erhielten beim Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid oder mit Jodäthyl ein **Saliretin** $C_{56}H_{50}O_9 = 8C_7H_8O_2 - 7H_2O$.

Salireton $C_{14}H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Saligenin mit Mannit, Glycerin, Methylal u. s. w. auf 100°. $2C_7H_8O_2 = C_{14}H_{12}O_3 + H_2O + H_2$ (GIACOSA, *J. pr.* (2) 21, 221). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Saligenin und Glycerin 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. (In den Röhren ist kein Druck vorhanden.) Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und das gefällte Harz wiederholt mit Wasser ausgekocht. Ausbeute: $2^1/_2$% vom Saligenin. — Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 121,5°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Färbt sich beim Uebergiefsen mit conc. Schwefelsäure roth. Leicht löslich in fixen Alkalien, schwer in Ammoniak und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Wandelt sich beim Erhitzen oberhalb 140° oder bei längerem Kochen mit Wasser in ein Harz C_7H_6O (Saliretin?) um, das sich in Aether und in Alkalien löst.

Chlorsaligenin $C_7H_7ClO_2 = CH_2OH.C_6H_3Cl.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorsalicin mit Emulsin (PIRIA, *A*. 56, 60). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Eisenchlorid gebläut. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Wird von Säuren verharzt.

Kaffeol $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2(OCH_3)$ (?). *Bildung.* Die grünen Kaffebohnen liefern beim Rösten 0,05% Kaffeol; 0,18% Kaffeïn; 0,48% Fettsäuren (wesentlich Palmitinsäure), CO_2, Essigsäure und kleine Mengen Pyrrol, Methylamin und Hydrochinon (wahrscheinlich von der Chinasäure in den Bohnen herrührend) (BERNHEIMER, *M*. 1, 456). — Angenehm nach Kaffee riechendes Oel. Siedep.: 195—197°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich äufserst schwer in conc. Kalilauge. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure. Verharzt bei der Einwirkung von HJ oder Chromsäuregemisch.

2. m-**Oxybenzylalkohol.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von m-Oxybenzoësäure (VELDEN, *J. pr.* (2) 15, 165). Nach 10—12 Stunden wird der gebildete Alkohol mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit $CaCO_3$ erwärmt. Hierdurch entfernt man eine beigemengte ölige Säure, und der Aether nimmt nun fast reinen m-Oxybenzyl-

alkohol auf. Derselbe scheidet sich flüssig ab, erstarrt aber nach einigem Stehen im Vacuum. — Erstarrt zu derben Spiefsen. Schmelzp.: 67°. Siedet gegen 300° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung. Wird von conc. Salzsäure in ein zähflüssiges Harz verwandelt. Mit Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat entsteht keine m-Oxybenzoësäure, wohl aber beim Schmelzen mit Aetzkali.

Acetat $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Oxybenzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure (V.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 55°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 295—302°. Sehr wenig löslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Oxybenzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160°. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —18° (V.). Destillirt bei 290°. Fast unlöslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird schon durch sehr verdünnte Kalilauge, in der Kälte, völlig verseift.

3. **p-Oxybenzylalkohol.** *Darstellung.* Man setzt zu der Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 10 Thln. Wasser nach und nach 40 Thle. dreiprocentiges Natriumamalgam (HERZFELD, *B.* 10, 1268). — Krystalle. Schmelzp.: 197,5°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Blaufärbung. Wird von conc. Schwefelsäure braun gefärbt.

Methyläther (Anisalkohol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von 1 Vol. Anisaldehyd in 1 Vol. Alkohol mit 3 Vol. alkoholischer Kalilösung (von 7° B.). Nach 10—12 Stunden wird der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstande, durch Aether, der Anisalkohol ausgezogen (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). — Nadeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 258,8°. Spec. Gew. = 1,1093 bei 26°, = 1,0507 bei 100° (CANNIZZARO, KÖRNER, *B.* 5, 436.) Wird von Oxydationsmitteln (verd. Salpetersäure u. s. w.) erst in Anisaldehyd und dann in Anissäure verwandelt. Conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 bewirken die Ausscheidung eines röthlichen Harzes.

Methylätherchlorid $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Sättigen von Anisalkohol mit Salzsäuregas (C., B.). — Flüssig. Geht leicht doppelte Zersetzungen ein.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriummethylat (CANNIZZARO, *A.* 137, 246). — Flüssig. Siedep.: 225,5° bei 758 mm.

Anisamine. 1. **Primäres Amin** $C_8H_{11}NO = C_8H_9O.NH_2$. *Darstellung.* Anisalkoholchlorid C_8H_9OCl bleibt 24 Stunden lang mit conc. alkoholischem Ammoniak stehen, wobei sich Salmiak ausscheidet. Das Filtrat verdunstet man, wäscht den Rückstand mit Aether und löst ihn dann in siedendem Wasser. Das weniger lösliche salzsaure Salz des sekundären Amins scheidet sich zuerst aus (CANNIZZARO, *A.* 117, 240). — Kleine Nadeln. Schmilzt über 100°. Starke Base. Löslich in Alkohol und Aether. In Wasser leichter löslich als das sekundäre Amin. — $(C_8H_9O.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Blätter.

2. **Sekundäres Amin** $C_{16}H_{19}NO_2 = N(C_8H_9O)_2H$. Blätter. Schmelzp.: 32—33°. — $(C_{16}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine gelbe Nadeln.

2. **p-Homosaligenin** $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_3(CH_3).CH_2.OH(CH_3 : CH_2OH : OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Homosalicylaldehyd mit Natriumamalgam, in wässriger Lösung. Die Lösung wird mit verd. Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und der gebildete Alkohol durch Aether ausgeschüttelt (SCHOTTEN, *B.* 11, 784). — Rhomboïdische oder sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine braunrothe, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Verdünnte Säuren scheiden aus dem Alkohol ein Zersetzungsprodukt ab (Homosaliretin), das in Wasser unlöslich ist und sich schwer in Aether löst. Es schmilzt bei 200—205° und geht dabei ganz oder theilweise in Homosalicylaldehyd über.

LXXXIX. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_2$.

Benzhydrylphenol $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylphenol $C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$ mit Wasser und Natriumamalgam (DOEBNER,

Stackmann, *B.* 10, 1971). — Nadeln. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

XC. Phenolalkohol $C_nH_{2n-16}O_2$.

o-**Oxyhydranthranol** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Chinizarin $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) und überschüssigem Phosphor (Liebermann, Giesel, *B.* 10, 609). — Weifsgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Lösungen haben eine starke, grüngelbe Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Geht beim Kochen mit Essigsäure, Braunstein und etwas Schwefelsäure in o-Oxyanthrachinon über (Liebermann, *B.* 11, 1611). Verbindet sich nicht mit NH_3, wohl aber mit Aethylamin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. — $K.C_{14}H_{11}O_2$. Krystallisirt nur bei Ueberschuss von Kali in gelben Nadeln. Wird durch Wasser, Alkohol und CO_2 in seine Componenten zerlegt. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$. Gelbe Nädelchen (Liebermann). — $Pb.C_{14}H_{10}O_2$. Mikroskopische Nadeln.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oxyhydranthranol mit Chloracetyl und Essigsäureanhydrid auf 150° (L., G.). — Hellgelbe, mikroskopische Krystallwarzen. Schmelzp.: 136—138°.

Aethylamid $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{10}(OH)(NH.C_2H_5)$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von Oxyhydranthranol mit concentrirter Aethylaminlösung (Liebermann, Giesel). — Citronengelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 162°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Entwickelt beim Kochen mit Alkalien Aethylamin. — Schwache Base.

XCI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_2$.

Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak, im Wasserbade (Liebermann, Simon, *B.* 14, 1264). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 204—206° unter theilweiser Zersetzung; destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 155° (L., S.).

XCII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_2$.

Monoxyphenylanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4 \langle {C(OH) \atop C} \rangle C_6H_4$, $C.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Durch Zusammenreiben von 1 Thl. Monoxydiphenylmethancarbonsäure $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ mit 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (Pechmann, *B.* 13, 1617). — Gelbe, amorphe Masse. Löst sich in Aether; die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz. Oxydirt sich schon an der Luft zu Monoxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$.

Phenolalkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

XCIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenolalkohole $C_7H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2(OH)$.

1. **Phenolalkohol** ($CH_2.OH:OH:OH = 1:3:4$). **Methyläther** (Vanillylalkohol)

$C_8H_{10}O_3$ = $CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.OH[CH_2.OH:OCH_3:OH = 1:3:4]$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrovanilloïn, bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3).CHO$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässrigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125; 9, 415). Das Reaktionsprodukt wird mit H_2SO_4 neutralisirt, das gefällte Hydrovanillin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 103—105°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Mineralsäuren verharzt. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Geht bei der Oxydation in Vanillin über.

Methylenäther (Piperonylalkohol) $C_8H_8O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben 2 isomeren Hydropiperoïnen $C_{16}H_{14}O_6$, beim Behandeln von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von siedendem Wasser (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 138). Der Piperonylalkohol bleibt in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Man filtrirt die Hydropiperoïne ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Lange Krystalle. Schmelzp.: 51°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Piperonal. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Giebt mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid dickflüssige Ester.

2. **Oxysaligenin** $(CH_2.OH:OH:OH = 1:2:5)$. **Aethyläther** $C_9H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CH_2.OH[CH_2.OH:OH:OC_2H_5 = 1:2:5]$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxysalicyläthylätheraldehyd $C_6H_3(OH)(OC_2H_5).CHO$ mit Natriumamalgam, in der Kälte (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 473). — Lange, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 83,5°. Nicht mit Wasserdämpfen und auch nicht für sich flüchtig. Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Erwärmen, durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, in einen braunen, amorphen Körper über. Schmeckt intensiv bitter.

XCIV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-8}O_3$.

Alkohol $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.C_3H_4(OH)$.

Methyläther (Coniferylalkohol) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4(OH).[C_3H_4.OH:OH:OCH_3 = 1:3:4]$. *Bildung.* Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$ zerfällt bei der Einwirkung von Emulsin in Glukose und Coniferylalkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 611). — *Darstellung.* 50 Thle. Coniferin, in 500 Thln. H_2O gelöst, bleiben mit 0,2—0,3 g trocknen Emulsins 6—8 Tage bei 25—36° stehen. Der gebildete Coniferylalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt. — Prismen. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in Alkalien. Wird durch verdünnte Säuren sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol vom krystallisirten Coniferylalkohol unterscheidet. Es erweicht bei 150—160°. — Coniferylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin, Acetaldehyd und Essigsäure und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150—160° entstehen CH_3J, C_2H_5J und ein jodhaltiges Harz (vrgl. TIEMANN, *B.* 11, 672). Coniferylalkohol wird von Natriumamalgam zu Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ reducirt. Chlorbenzoyl und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Coniferylalkohol bildet mit den Alkalien krystallisirte Verbindungen; aus einer alkoholischen Lösung wird durch Bleizucker und NH_3 das Ammoniaksalz in amorphen Flocken gefällt (TIEMANN, *B.* 8, 1132).

XCV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_3$.

Dioxybenzhydrol $C_{13}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Salicylphenol $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *B.* 14, 657). Die Lösung wird mit CO_2 gefällt. — Amorph. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

XCVI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_3$.

Desoxyalizarin $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{\dot{C}H}\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer

alkalischen Lösung von Alizarin mit Zinkstaub (RÖMER, *B.* 14, 1260). — *Darstellung.* Man kocht 10 Minuten lang ein Gemenge von 50 g (11-procentiger) Alizarinpaste, 800 g ($2^1/_2$-procentigem) Ammoniak und 50 g Zinkstaub und filtrirt die grüngelbe Lösung in verd. Salzsäure (500 g rohe Säure, 1500 g H_2O). Der Niederschlag wird in verdünntem, kaltem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. — Blättchen oder lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen der Lösungen oder bei längerem Stehen der Lösungen an der Luft, in Alizarin zurück. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die Lösung in Vitriolöl ist goldgelb und zeigt nach kurzer Zeit einen scharfen und charakteristischen Absorptionsstreifen bei D, der nach langem Stehen verschwindet. Löst sich leicht in Alkalien mit grüngelber Farbe; unlöslich in conc. Sodalösung. Die Lösungen in Alkalien und Baryt halten sehr bald Alizarin.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Die Lösungen in Aether und Essigsäure fluoresciren blau.

XCVII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. Existirt nicht im freien Zustande. Nur das Anhydrid $C_{19}H_{14}O_2$ dieses Körpers ist bekannt. Es entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Phenol. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_2 + 3HCl$ (DOEBNER, *B.* 12, 1463). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann in erwärmter Alkalidisulfitlösung gelöst und aus der Lösung durch Erwärmen mit HCl gefällt.

Anhydrid (Benzaurin) $(OH.C_6H_4)C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle$. Metallglänzende, rothe Krusten. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe, schwerer in Benzol. Löslich in Alkalien mit violettrother Farbe. Schmilzt wenig oberhalb 100°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Dioxytriphenylmethan $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$ über. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Dioxybenzophenon, Phenol, p-Oxybenzoësäure und Benzol. I. $C_{19}H_{14}O_2 + H_2O = (C_6H_4.OH)_2.CO + C_6H_6$ und II. $C_{19}H_{14}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_5(OH) + C_6H_6$.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{19}H_{14}O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid. — Grofse, rhomboëdrische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Wird von wässrigen Alkalien langsam verseift, rascher durch alkoholisches Kali, sofort durch Vitriolöl (DÖBNER).

2. Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Phenolphtalin $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_4.CO_2H)$ mit Natriumamalgam, so dass die Lösung stets sauer bleibt (BAEYER, *A.* 202, 87). — Ziemlich grofse Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Färbt sich, mit Vitriolöl in Berührung, roth. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Phenolphtaleïn $(OH.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ oxydirt. Kali wirkt erst bei sehr hoher Temperatur ein. Starke Säuren wirken condensirend.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phenolphtalol mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Glasige Masse. Schmelzp.: 40°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

XCVIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_3$.

Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol) $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_4.OH)}_{C(OH)}\rangle C_6H_3.OH$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Phenolphtalin in 2 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* 202, 91). $(CO_2H.C_6H_4).CH(C_6H_4.OH)_2 = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$. — Schmierige Masse. Löslich in Aether mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Löslich in Alkalien; die Lösung oxydirt sich an der Luft und hält dann Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 170° in

Phenolphtalin um. Liefert bei längerer Berührung mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dioxybenzophenon. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Zn und HCl entsteht farbloses, schmieriges Hydrophenolphtalidin $C_6H_4\langle{CH(C_6H_4.OH) \atop CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$(?), das von $KMnO_4$ zu Phenolphtalideïn oxydirt wird und mit Brom Tetrabromphenolphtalideïn liefert. Trägt man in die kochende, eisessigsaure Lösung von Phenolphtalidin Natriumamalgam ein, so wird Phenolphtalol $(C_6H_4OH)_2.CH.C_6H_4.CH_2OH$ gebildet.

Tetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen der Lösung von 1 Thl. Tetrabromphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ in 12 Thln. Vitriolöl mit Wasser (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte sehr schnell grün werden. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in Aceton; die Lösungen haben eine starke grüne Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; das Kaliumsalz bildet grüne Krystalle. Wird von Oxydationsmitteln, und auch beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Tetrabromphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ übergeführt.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromphenolphtalidin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Lange, gelbe, haarförmig verschlungene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol mit grüner Fluorescenz.

Phenolalkohole mit 4 Atomen Sauerstoff.

XCIX. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_4$.

Hydro-p-Oxybenzoïn $C_{14}H_{14}O_4 = OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Reduktion von p-Oxybenzaldehyd (s. d.)

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OCH_3$ — siehe Hydr- und Isohydranisoïn.

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. **Triphenolcarbinol** $C_{19}H_{16}O_4 = (OH.C_6H_4)_3.C.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt, da es sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{19}H_{14}O_3$ zerfällt.

Anhydrid (Aurin) $C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 169). $3C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 2H_2O$ (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 79). Weil bei der Darstellung von Aurin ein Gasgemenge entweicht, das stets aus gleichen Volumen CO und CO_2 besteht, so hält ZULKOWSKY (*A.* 202, 184) folgende Gleichung für wahrscheinlicher: $9C_6H_6O + 2C_2H_2O_4 = 2C_{19}H_{14}O_3 + 7H_2O + C_{20}H_{16}O_4$ (Corallinphtalin). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (?) (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 549). Entsteht, selbst bei 250°, nicht durch Vereinigung freier Kohlensäure mit Phenol, sondern nur durch nascirende (CLERMONT, FROMMEL, *Bl.* 31, 340). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Ameisensäure (oder Blutlaugensalz) und Schwefelsäure auf Phenol (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1179, vrgl. FRESENIUS, *J. pr.* [2] 5, 193). Beim Behandeln von p-Rosanilin $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH)$ mit salpetriger Säure (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 268). Durch Behandeln von Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ mit PCl_3 und Erhitzen des gebildeten Chlorides mit Phenol und etwas Schwefelsäure auf 140° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 Thl. Phenol, ½ Thl. Vitriolöl (von 66° B.) und 0,6—0,7 Thln. entwässerter Oxalsäure so lange (24 Stunden) auf 120—130°, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse übergeht, und die Gasentwickelung schwächer wird. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht. (Im wässrigen Filtrat bleibt viel Phenolsulfonsäure gelöst, die, mit Oxalsäure erhitzt, neue Mengen Aurin liefert.) Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und setzt dann Wasser hinzu, so lange noch ein Niederschlag (Gemenge von Corallinphtalin und einem Harz) entsteht. Nach 4—5 tägigem Stehen gießt man die Lösung vom Niederschlage ab, erhitzt dieselbe auf 70—80° und fügt conc. Salzsäure hinzu. Es werden hierdurch Sulfite gefällt, die man abfiltrirt, mit

Wasser wäscht und dann auf 120—130° erhitzt. Man löst dann 1 Thl. dieser getrockneten Sulfite in $6^1/_2$ Thln. kochendem Alkohol (von 60%) und lässt die filtrirte Lösung krystallisiren. Es scheidet sich zunächst Methylaurin $C_{20}H_{18}O_3$, neben oxydirtem Aurin $C_{19}H_{16}O_6$, ab. In das Filtrat von diesen Krystallen leitet man SO_2 und erhält dadurch einen Niederschlag von Aurin mit etwas oxydirtem Aurin. Das Filtrat hiervon verdunstet man, löst den Rückstand in Natron und fällt aus der Lösung durch SO_2 Leukorosolsäuren. Man filtrirt, zerlegt das Filtrat mit HCl und erhitzt den gefällten Niederschlag auf 120—130°. Er wird dann in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Tagen scheiden sich stahlblaue Nadeln von Methylaurinammoniak ab (ZULKOWSKY, *A.* 194, 119; 202, 184). — Man löst käufliches Aurin in Alkohol, leitet NH_3 ein und kocht den gebildeten Niederschlag mit HCl oder Essigsäure. — Oder: man wäscht das käufliche Aurin mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol um (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 77). — Dunkelrothe, rhombische Krystalle (aus Alkohol-Eisessig); undeutliche, mattrothe Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 281). Schmilzt nicht bei 220°. Löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Verbindet sich mit Ammoniak, Säuren und mit Alkalisulfiten. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Leukaurin (Triphenolmethan) $C_{19}H_{16}O_3$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 120° p-Rosanilin und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° p-Leukanilin. Absorbirt, in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff (ZULKOWSKY, *M.* 1, 783; DALE, SCHORLEMMER, *B.* 10, 1016 u. 1123; E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 473). Beim Erhitzen mit Anilin wird Triphenyl-p-Rosanilin gebildet. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in Phenol und Dioxybenzophenon. $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + CO(C_6H_4.OH)_2$ (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348).

Verbindungen des Aurins: DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 80. — $(NH_3)_2.C_{19}H_{14}O_3$. — *Darstellung.* Durch Einleiten von NH_3 in eine conc. alkoholische Aurinlösung. — Dunkelrothe Nadeln mit stahlblauem Glanz. Verliert an der Luft rasch das Ammoniak. — $HCl.C_{19}H_{14}O_3$. Leitet man in eine heiſs gesättigte, alkoholische Aurinlösung Salzsäuregas, so scheiden sich kleine, glänzende, rothe Krystalle $2(HCl.C_{19}H_{14}O_3).3C_2H_6O$ aus, die bei 100° mattroth werden und allen Alkohol verlieren. Ebenso scheiden sich, beim Einleiten von HCl in eine heiſse, essigsaure Aurinlösung, glänzende, hellrothe Nadeln $(HCl.C_{19}H_{14}O_3).C_2H_4O_2$ ab, die bei 110° blos Essigsäure verlieren. Es hinterbleibt salzsaures Aurin, das an Wasser langsam alle Salzsäure abgiebt. — $H_2SO_3.(C_{19}H_{14}O_3)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heiſse, gesättigte Lösung von Aurin (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 284; ZULKOWSKY, *A.* 202, 200). — Mennigrothe Würfel und Kubooktaëder mit grünem Metallglanze. Verliert bei 100° alles Wasser und SO_2. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich in kochendem Alkohol unter Verlust von SO_2. — $(NH_4.H)SO_3.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heiſsen, alkoholischen Aurinlösung mit $(NH_4.H)SO_3$ bis zur Entfärbung (D., SCH., *A.* 166, 285). — Gleicht der Kaliumverbindung. — $NaHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. — $KHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. Farblose, mikroskopische Tafeln. In Wasser leichter löslich als in Alkohol. Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. — $H_2SO_4.C_{19}H_{14}O_3$. — $H_2SO_4.(C_{19}H_{14}O_3)_2$.

Aurin und Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen beider Componenten zusammen auf 100° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1122). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 84). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure, sofort aber bei der Einwirkung von Alkalien oder Mineralsäuren.

Triacetylaurin (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Aurin mit Essigsäureanhydrid auf 150° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1117). — Lange Säulen. Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in heiſsem und in Aether.

Triacetylhydrocyanaurin. *Darstellung.* Wie bei der homologen Rosolsäureverbindung (CARO, GRAEBE). — Säulen. Schmelzp.: 193—194°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heiſsem.

Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}Br_4O_3$. *Bildung.* Zu einem Gemisch von Eisessig und überschüssigem Brom gieſst man eine heiſs gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 81). — Bräunlichgrüne, bronzeglänzende Kryställchen. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Nebenprodukte der Darstellung von Aurin. **Methylaurin** $C_{20}H_{16}O_3 + H_2O$. *Bildung.* Siehe Darstellung von Aurin (ZULKOWSKY, *A.* 194, 131). Wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 60% gereinigt. — Ziegelrothe Krystalle mit grünem Metallglanz. Löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von Alkalien carminroth wird. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt nicht bei 200°. Eine heiſs gesättigte Lösung in Alkohol (von 60%) scheidet, auf Zusatz von (10 Volumproc.) conc. Salzsäure, hellrothe Krystalle $C_{23}H_{25}ClO_4$, mit himmelblauem Flächenschimmer, ab. Die Krystalle geben an heiſses Wasser Salzsäure ab. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$

auf eine alkalische Methylaurinlösung wurden einmal blutrothe Pyramiden $C_{16}H_{14}O_8$ erhalten. Methylaurin liefert mit SO_2 amorphe, sehr unbeständige Verbindungen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint Methylaurindiacetat $C_{20}H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ zu entstehen. — Methylaurin geht beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub in Methylleukaurin $C_{20}H_{18}O_3$ über, welches in langen, farblosen, rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es einen aus Alkohol in großen Spießen krystallisirenden Körper $C_{22}H_{20}O_6$ (?) (ZULKOWSKY, *A.* 202, 210).

Oxydirtes Aurin $C_{19}H_{16}O_6 = C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Oxydation von Aurin durch alkalische Chamäleonlösung und auch beim Kochen von Aurinsulfit mit Alkohol (von 60%) (ZULKOWSKY, *A.* 294, 136; 202, 192). — Blauviolette Nadeln. Löslich in Alkohol mit tief braungelber Farbe. Sehr leicht löslich in kochendem Weingeist (von 50%). Zerfällt beim Uebergießen mit heißem Wasser unter Abscheidung von Aurin (ZULKOWSKY, *M.* 1, 779). Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Bildung von Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$. Wird von schwefliger Säure zu Aurin reducirt und von Zinkstaub und Essigsäure zu Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung von Aurin mit Essigsäureanhydrid. Kocht man aber das oxydirte Aurin mit Eisessig, so entstehen mennigrothe Prismen eines Diacetates $C_{19}H_{14}O_5 . 2C_2H_4O_2$, die beim Stehen über Kalk 1 Mol. Essigsäure verlieren und in das rosenrothe Monoacetat $C_{19}H_{14}O_5 . C_2H_4O_2$ übergehen.

Phenolcorallin $C_{20}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bildet, neben einem anderen amorphen Körper, das Hauptprodukt der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol (ZULKOWSKY, *B.* 11, 1427; vrgl. *A.* 194, 140). — Geht bei der Oxydation in amorphes Corallinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ über, das sich ganz wie das isomere Phenolphtaleïn verhält. Es liefert mit Brom ziegelrothes amorphes Tetrabromcorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ und mit Salpetersäure Tetranitrocorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$. — Beim Kochen von Corallinphtalin mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Diacetylderivat, sondern ein farbloser, amorpher Körper $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. Diphenolkresolcarbinol $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH).CH(C_6H_4.OH)_2.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt; es existirt nur das Anhydrid $C_{20}H_{16}O_3$.

Anhydrid (Rosolsäure) $C_{20}H_{16}O_3 = \begin{matrix} OH.C_6H_4 \\ OH.C_6H_3.(CH_3) \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Rosanilin mit salpetriger Säure (CARO, WANKLYN, *J. pr.* 100, 49). $(CH_3.C_6H_3.NH_2).C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2 + 2H_2O = C_{20}H_{16}O_3 + 3NH_3$. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Vitriolöl auf 120° (?) (ZULKOWSKY, *B.* 10, 1201). — *Darstellung.* Man löst 500 g Rosanilin oder eine entsprechende Menge Rosanilinsalz in 1500 ccm conc. Salzsäure und 1500 ccm Wasser, verdünnt die filtrirte Lösung mit 150 l Wasser und giebt so lange eine verdünnte Lösung von $NaNO_2$ oder KNO_2 hinzu, bis das Rosanilin nahezu verschwunden ist. Dann erhitzt man zum Kochen und filtrirt. Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und fällt sie, nach dem Filtriren, durch HCl. Die ausgeschiedene Rosolsäure wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 192). — Rubinrothe Krystalle oder metallgrün glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 270°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Phenol. Unlöslich in Benzol und CS_2, kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und Essigsäure, sehr leicht in heißem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $FeCl_3$, $KMnO_4$) leicht angegriffen und liefert einen mennigrothen Körper $C_{20}H_{14}O_5$ (?), der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge) bewirken Reduktion zu Leukorosolsäure $(C_7H_6.OH).CH(C_6H_4.OH)_2$. Löst sich in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen auf und wird daraus durch Säuren gefällt. SO_2 wirkt bei 200° nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in Phenol und Dioxyphenyltolylketon $(C_6H_4.OH).CO[C_6H_3(OH).CH_3]$ (GRAEBE, CARO). Bildet mit Säuren schön krystallirte Salze (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 91). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° tritt Zersetzung unter Bildung von Triacetylleukorosolsäure u. a. Körper ein.

Verbindungen der Rosolsäure: GRAEBE, CARO. — Das Ammoniaksalz bildet stahlblaue Nadeln, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Hydrocyanrosolsäure $C_{21}H_{17}NO_3$. *Darstellung.* Man erwärmt die wässrige Lösung eines rosolsauren Alkalis mit KCN, fällt die entfärbte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Scheidet sich aus den Lösungen in Oeltropfen aus, die nur langsam krystallinisch erstarren. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Löst sich farblos in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl, bei gelindem Erwärmen, mit blauvioletter Farbe.

Triacetylhydrocyanrosolsäure $C_{27}H_{23}NO_6 = C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3NO_3$. *Darstellung.*

Durch Erhitzen von Hydrocyanrosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140—150°. — Kleine Säulen. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen von Brom in eine warme, eisessigsaure Lösung von Rosolsäure. — Glänzende, grüne Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe und in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen. Wird durch Reduktionsmittel in Tetrabromleukorosolsäure übergeführt. Mit KCN entsteht:

Hydrocyantetrabromrosolsäure $C_{21}H_{13}Br_4NO_3$. Farblose Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenolalkohole mit 5 Atomen Sauerstoff.

CI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-22}O_5$.

Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_5 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.C(C_6H_5).OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** $C_{19}H_{14}O_4$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzotrichlorid mit (2 Mol.) Resorcin auf 180—190°. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{19}H_{14}O_4 + 3HCl$ (Doebner, *B.* 13, 610). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in Natron gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt.

Anhydrid (Resorcinbenzeïn) $2C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$. Grofse, violettrothe, im durchfallenden Lichte gelbe Prismen. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol. Löst sich, frisch gefällt, reichlich in Alkohol; die Krystalle sind aber darin äufserst schwer löslich. Wandelt sich bei 130° um in $C_{38}H_{26}O_7$. Die Lösung in Essigsäure-Alkohol ist gelbroth und fluorescirt in verdünnter Lösung ähnlich wie Fluoresceïn. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Tetraoxytriphenylmethan $[(OH)_2.C_6H_3]_2.CH(C_6H_5)$ reducirt. Wird von Alkalidisulfiten nicht aufgenommen. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Tetrabromresorcinbenzeïn $C_{19}H_{10}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer eisessigsauren Bromlösung in die alkoholisch-essigsaure Lösung von Resorcinbenzeïn. — Roth, amorph. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit granatrother Farbe (D.).

Phenolalkohol mit 6 Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohol $C_{14}H_{14}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3(OH)_2$.

Dimethyläther (Hydrovanilloïn) $\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\!>\!C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$ — s. Aldehyde $C_7H_6O_3$.

Phenolalkohol mit 7 Atomen Sauerstoff.

CII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-22}O_7$.

Phenol $C_{20}H_{18}O_7$.

Anhydrid (Gallol) $C_{20}H_{16}O_6 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (Baeyer, *B.* 4, 556; Buchka, *A.* 209, 264). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Aether), die an der Luft rasch zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in einer heifsen, wässrigen Pyrogallollösung; krystallisirt daraus, beim Erkalten, in glänzenden Rhomboëdern und Prismen.

Pentacetat $C_{30}H_{26}O_{11} = C_{20}H_{11}(C_2H_3O_2)_5O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Gallol mit Essigsäure-Anhydrid (Buchka). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 230°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

CIII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ ist von PERKIN entdeckt worden. Sie beruht auf der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ bei 170—180°, in Gegenwart einer Wasser bindenden Substanz (Natriumacetat). $C_6H_5.CHO + (CH_3.CO)_2O = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + C_2H_3O.OH$. In den Reaktionen mit den Homologen der Essigsäure verliert das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom Wasserstoff. $C_6H_5.CHO + CH_2\langle{CH_3 \atop CO_2H} = C_6H_5.CH:C\langle{CH_3 \atop CO_2H} + H_2O$ (FITTIG, *A.* 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 187).

Das Verhalten des Bittermandelöls gegen ein Gemenge von Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid, wobei das Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{12}O_5$ (s. d.) entsteht, macht es wahrscheinlich, daſs bei der PERKIN'schen Reaktion zunächst das Aldehyd und das Natriumsalz sich verbinden und das Essigsäureanhydrid dann wasserentziehend wirkt (FITTIG, *B.* 14, 1826). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2.Na = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na = C_6H_5.CH:CH.CO_2.Na + H_2O$.

Die von BERTAGNINI aufgefundene Synthese der Zimmtsäure durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid scheint keiner sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein; wenigstens wird aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid nur sehr wenig einer Säure $C_{11}H_{12}O_2$ gewonnen.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ entstehen natürlich bei der Oxydation der entsprechenden Alkohole $C_nH_{2n-8}O$, doch ist diese Bildungsweise nicht zur Darstellung der Säuren geeignet, da letztere selbst leicht der Oxydation unterliegen.

Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind bei der Einwirkung von Natrium auf die Fettsäureester einiger aromatischer Alkohole erhalten worden.

$2C_2H_5.CO_2.(CH_2.C_6H_5) + 2Na = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$.
Benzylpropionat — Phenylcrotonsäure — Toluol — Natriumpropionat.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind fest, meist mit Wasserdämpfen flüchtig und wenig in Wasser löslich. Sie verbinden sich direkt mit Chlor, Brom und bei niederer Temperatur auch mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Ebenso nehmen sie (durch Natriumamalgam) zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Die Zimmtsäure verbindet sich auſserdem leicht mit HClO (zu $C_9H_9ClO_3$) und mit K_2SO_3 [zu $C_9H_8(SO_3K)O_2K$]. — Beim Glühen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. Chromsäuremischung oxydirt die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ schon in der Kälte. Zimmtsäure und alle Homologen mit einer Seitenkette liefern hierbei zunächst Bittermandelöl und dann Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitroderivate; mit rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren. Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ (Atropasäure, Isopropenylbenzoësäure) gehen beim Erhitzen in isomere (oder polymere) Modifikationen über, die sich durch Indifferenz und geringe Löslichkeit auszeichnen. Dieselben nehmen keinen Wasserstoff auf, verbinden sich nicht mit Brom, in der Kälte, und widerstehen auch Oxydationsmitteln.

1. Säuren $C_9H_8O_2$.

1. **Zimmtsäure** $C_6H_5.CH:CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im flüssigen Storax, theils frei, theils als zimmtsaures Styryl (Styracin) (SIMON, *A.* 31, 266). Im Tolubalsam (FRÉMY, *A.* 30, 338; DEVILLE, *A.* 44, 304; E. KOPP, *A.* 60, 269) frei und an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (BUSSE, *B.* 9, 830). Im Perubalsam theils frei, theils an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (KRAUT, *B.* 2, 180; DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). In einigen Sorten Benzoëharz (Sumatrabenzoë) (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 119, 136; ASCHOFF, *J.* 1861, 400). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid auf 120—130°. $C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_8O_2 + HCl$ (BERTAGNINI, *A.* 100, 126). Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Essigsäure mit Salzsäure oder mit Chlorzink. $C_7H_6O + C_2H_4O_2 = C_9H_8O_2 + H_2O$ (SCHIFF, *B.* 3, 412). Beim Erhitzen von (2 Thln.) Bittermandelöl mit (1 Thl.) Natriumacetat und (3 Thln.) Essigsäureanhydrid. [Statt des Natriumacetats kann auch Natriumvalerianat genommen werden. Die Reaktion wird also nur durch das Essigsäureanhydrid bewirkt und das Natriumacetat wirkt blos wasserentziehend. $C_6H_5.COH + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_2H_3O + H_2O = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + C_2H_3O.OH$ (PERKIN, *J.* 1877, 789; vgl. TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 68). Bildet sich Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Natriumacetat (s. o.), so muſs man annehmen,

dafs bei Anwendung von Natriumvalerianat dieses sich mit dem Essigsäureanhydrid zunächst umsetzt in Natriumacetat und Valeriansäureanhydrid.] Beim Behandeln von α-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure. $C_8H_7Br + 2Na + CO_2 = C_8H_7.CO_2Na + NaBr$ (SWARTS, *A*, 137, 230). — *Darstellung.* Aus Storax. Man filtrirt rohen Storax, im Dampfbade, durch ein Tuch und lässt je 600 gr des filtrirten Storax mit 67 gr NaOH und $1^1/_2$ l Wasser 2 Tage lang stehen. Dann giefst man die wässrige Schicht ab und sättigt sie mit CO_2, wodurch Storesin gefällt wird. Aus dem Filtrat davon schlägt man durch Salzsäure die Zimmtsäure nieder (MILLER, *A.* 188, 196). — Durch die kalte Natronlauge wird nur die freie Zimmtsäure des Storax ausgezogen. Den vom Natron nicht gelösten Rückstand verseift man durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge, so lange noch ölige Tropfen (von Styron) u. s. w. übergehen. (Auf 3 Pfund Storax sind 2 l Natronlauge von 24° B. genügend.) Man giefst die Natronlösung ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten, wässrigen Flüssigkeiten werden dann mit Salzsäure gefällt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 123). — Zur Befreiung der gefällten Zimmtsäure vom beigemengten Harze krystallisirt man sie aus kochendem Ligroïn (Siedep.: 105—130°) um (RUDNEW, *A.* 173, 10). — Monokline Säulen (aus Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,195 (SCHABUS), = 1,245 (E. KOPP, *A.* 60, 269); = 1,2475 bei 4° (SCHRÖDER *B.* 12, 1612). Schmelzp.: 133° (KRAUT, *A.* 133, 93; 147, 112). Siedep.: 300—304° (E. KOPP). Destillirt bei raschem Erhitzen gröfstentheils unzersetzt. Bei längerem Erhitzen für sich zerfällt die Zimmtsäure in CO_2 und Styrol (HOWARD, *J.* 1860, 303). Sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Löslich in 3500 Thln. Wasser von 17° (KRAUT), löslich in in 4,3 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH). Sehr leicht löslich in Aether. — Zerfällt beim Glühen mit Kalk oder Baryt in CO_2, Styrol und Benzol (HOWARD) und beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Benzoësäure (CHIOZZA *A.* 86, 264; KRAUT, *A.* 147, 113). Beim Schmelzen mit Natron werden hauptsächlich CO_2 und Benzol gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Durch Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuregemisch — SIMON; Bleisuperoxyd — STENHOUSE, *A.* 55, 1) wird Zimmtsäure zunächst in Bittermandelöl (Unterschied der Zimmtsäure von der Benzoësäure) und dann in Benzoësäure übergeführt. Daher geht auch in den Organismus eingeführte Zimmtsäure, in den Harn, als Hippursäure über (ERDMANN, MARCHAND, *A.* 44, 344). Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser entsteht aus Zimmtsäure Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbindet sich Zimmtsäure, in der Kälte, zu Brom-, resp. Jodhydrozimmtsäure. Auch unterchlorige Säure wird von Zimmtsäure leicht aufgenommen und dabei Phenylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3$ erzeugt. Bei längerem Kochen von Zimmtsäure mit Kaliumsulfitlösung entsteht Phenylpropionsulfosäure $C_9H_{10}SO_5$ (s. S. 1180). Die neutralen, löslichen zimmtsauren Salze fällen Manganlösungen sogleich [Unterschied der Zimmtsäure von der Atropasäure (KRAUT)].

Zimmtsaure Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 418. — $NH_4.C_9H_7O_2$. — Na.Ā. Elektrolyse des Salzes: BRESTER, *J.* 1866, 87. — $Na.C_9H_7O_2.C_9H_8O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 789). — K.Ā. — $MgĀ_2 + 3H_2O$. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 608 Thln. Wasser von 17,5° oder in 601,2 Thln. Wasser von 13° (KRAUT). — $Sr.Ā_2 + 4H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Zn.Ā_2 + 2H_2O$. — $Cd.Ā_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.Ā_2$. Schwer lösliches Pulver. — $Mn.Ā_2 + 4H_2O$. — $Cu.Ā_2 + xCu(OH)_2$. — Ag.Ā. Kaum löslicher Niederschlag. Spec. Gew. = 2,073 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3.C_9H_7O_2$. Schmelzp.: 33,4°; Siedep.: 263° (i. D.) (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1220).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_9H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 271° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Spec. Gew. = 1,0656 bei 0° = 1,0498 bei 20,2° (KOPP, *A.* 95, 320). Kommt in kleiner Menge im Storax vor (MILLER, *A.* 188, 203).

Diäthylamidoäthylester $C_{15}H_{21}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2O.CO.C_8H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diäthyläthoxylamin $(C_2H_5)_2.NC_2H_4(OH)$ mit Zimmtsäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Pikrat $C_{15}H_{21}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

Normalpropylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_3H_7.C_9H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 283—284° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT).

Benzylester $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5.CH_2).C_9H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Perubalsam (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156; KRAUT, *B.* 2, 180). — *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit zimmtsaurem Natrium und Alkohol (GRIMAUX, *Z.* 1869, 157). — Prismen. Schmelzp.: 39° (G.). Lässt sich nur im Vacuum unzersetzt destilliren.

Phenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2).C_9H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Storax (MILLER, *A.* 189, 353). — *Bildung.* Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Styracindibromid $C_9H_7O_2.C_9H_9Br_2$ mit Zink und Schwefelsäure (MILLER). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Trägt man Brom in eine ätherische Lösung von zimmtsaurem Phenylpropylester ein, so entsteht Styracinbromid.

Styrylester (Zimmtsaurer Zimmtester, Styracin) $C_{18}H_{16}O_2 = (C_6H_5.C_3H_4).C_9H_7O_2$. *Vorkommen.* Im Storax. — *Darstellung.* Durch Filtriren, in der Wärme, gereinigter Storax wird kalt in Ligroïn (Siedep.: unter 100°) gelöst und Lösung auf die Hälfte abdestillirt. Man gießt vom öligen Bodensatz ab und lässt die Lösung im Kolben einige Zeit stehen. — Oder: man wäscht filtrirten Storax so lange mit verdünnter Natronlauge, als letztere sich noch stark färbt. Dann wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (MILLER, *A.* 188, 200). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 44° (TÖL, *A.* 70, 1; MILLER). Spec. Gew. = 1,085 bei 16,5° (im flüssigen, unreinen Zustande, SCHARLING, *A.* 97, 91); = 1,1565 (im festen Zustande) (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich in 3 Thln. kochendem und in 20—22 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,825); in 3 Thln. kaltem Aether (SIMON, *A.* 31, 273).

Tetrachlorstyracin $C_{18}H_{12}Cl_4O_2 = C_9H_6ClO_2.C_9H_6Cl_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Styracin (TÖL, *A.* 70, 6). — Gelbe, zähe, klebrige Masse, löslich in heißem Alkohol und Aether. Liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Chlorzimmtsäure.

Styracindibromid $C_{18}H_{16}Br_2O_2 = (C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2).C_9H_7O_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Styracinlösung, oder in eine solche von zimmtsaurem Phenylpropylester $C_9H_7O_2.C_9H_9$ (MILLER, *A.* 189, 344). — Monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Zimmtsäure und Bromkalium. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, zu Zimmtsäurephenylpropylester reducirt.

Styracintetrabromid $C_{18}H_{16}Br_4O_2 = C_9H_9Br_2.C_9H_7Br_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Styracindibromid mit Brom (MILLER). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrozimmtsäurephenylpropylester $C_9H_9O_2.C_9H_{11}$ über.

Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid) $C_9H_7O.Cl$. Flüssig. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Nicht unzersetzt flüchtig (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). Schmelzp.: 35° bis 36°; Siedep.: 170—171° bei 58 mm (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124).

Cyanid $C_9H_7O.CN$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN, ANTWEILER). — Prismen (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmelzp.: 114—115°. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, wenig löslich in Ligroïn. Wird von Wasser nur sehr langsam, von warmer Kalilauge rasch in HCy und Zimmtsäure zerlegt.

Zimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und wasserfreiem Kaliumoxalat (GERHARDT, *A.* 87, 76). — Krystallpulver. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Zimmtessiganhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_9H_7O$. Sehr unbeständig (GERHARDT).

Zimmtbenzoëanhydrid $C_{16}H_{12}O_3 = C_7H_5O_2.C_9H_7O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und zimmtsaurem Natrium (GERHARDT). — Oelig. Spec. Gew. = 1,184 bei 23°.

Zimmtsäureamid $C_9H_7O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Blätterige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem Alkohol, schwieriger in Aether. — $(C_9H_7O.NH)_2Hg$. Pulverig, wenig löslich.

Zimmtsäureanilid $C_{15}H_{13}NO = C_9H_7O.NH(C_6H_5)$. Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol (CAHOURS, *A.* 70, 43).

Zimmtnitranisidin $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_9H_7O.NH.[C_6H_3(NO_2).OCH_3)$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und Nitranisidin (o-Amido-p-Nitrophenolmethyläther) (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Kleine gelbliche Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Zimmthydroxamsäure $C_9H_9NO_2 = N(C_9H_7O)(HO)H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Hydroxylamin entstehen Zimmt- und Dizimmthydroxamsäure. Aether nimmt nur die Erstere auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit heißem Wasser übergossen, (wobei die meiste beigemengte Zimmtsäure zurückbleibt) und die wässerige Lösung mit $BaCO_3$ neutralisirt. Das zimmthydroxamsaure Baryum zerlegt man durch die äquivalente Menge Schwefelsäure (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Benzin. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Na.C_9H_8NO_2.C_9H_9NO_2$. Gelbe Blättchen. — $K.C_9H_8NO_2.C_9H_9NO_2$. Gelbe Krystalle. — Beide Alkalisalze zerlegen sich leicht unter Bildung unlöslicher Produkte. — $Ba.(C_9H_8NO_2)_2$. Gelbe Krystalle. Zerfällt beim Glühen in NH_3 und eine Base C_8H_7N (?). — $Pb(C_9H_8NO_2)_2$. Gelblichweißer Niederschlag.

Dizimmthydroxamsäure $C_{18}H_{15}NO_3 = (C_9H_7O)_2N(HO)$. Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Destilliren in Zimmtsäure, einen krystallisirten

Körper $C_{17}H_{11}NO_4$, eine Base $C_{16}H_{15}N$ (?) und Harze (ROSTOSKI). — $Na.C_{18}H_{14}NO_3$. Gelbe Krystalle. — K.Ā. Gelbes Pulver. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Zimmtsäure. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag.

Zimmtsäurenitril $C_9H_7N = C_6H_5.C_2H_2.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei +11°. Siedep.: 254—255°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit H_2S zu **Thiocinnamid.**

Zimmtamidothiophenol $C_{15}H_{11}NS = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zimmtsäure mit o-Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1235). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in conc. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Chlorzimmtsäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf gechlortes Styracin (TÖL, *A.* 70, 7). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 132°. Sublimirbar. In kaltem Wasser wenig löslich.

Bromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CO_2H$ entstehen zwei Monobromzimmtsäuren. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt durch Salzsäure zunächst die flockige α-Säure. Im Filtrat davon wird durch mehr Salzsäure erst ein öliges Gemenge von α- und β-Säure niedergeschlagen, dann folgen Blättchen der reinen β-Säure (GLASER, *A.* 143, 330). — Beide Bromzimmtsäuren gehen durch Natriumamalgam in dieselbe Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über und geben mit alkoholischem Kali dieselbe Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$; mit Brom liefern sie aber zwei verschiedene Tribromhydrozimmtsäuren. — Das Ammoniaksalz der α-Säure ist in Wasser schwer löslich, jenes der β-Säure zerfliefslich.

1. α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$(?) (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 182). Zur Reinigung führt man die gefällte Säure in das Ammoniaksalz über und fällt Letzteres mit Salzsäure. — Lange, vierseitige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. In jedem Verhältnis in Alkohol löslich, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 150° wird keine Spur Bromsilber gebildet. — $NH_4.\bar{A}$. Platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne rhombische Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Pulvriger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen.

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_2H_5.C_9H_6BrO_2$. Flüssig. Siedep.: 290—292° (BARISCH).

2. β-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$ (?) (BARISCH). Grofse, sechsseitige, platte Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, Benzol. Wandelt sich bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α-Säure um. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge auf 140° entstehen CO_2, HBr und ein bromfreies Oel. Giebt beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure den Ester der α-Bromzimmtsäure (BARISCH). — K.Ā. Feine, sehr zerfliefsliche und auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Das Barytumsalz bildet zerfliefsliche Nadeln (Unterschied von der α-Säure). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Zerfällt leicht beim Kochen mit Wasser in freie Säure und basisches Salz.

Nitrozimmtsäure $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Auflösen von (1 Thl.) Zimmtsäure in (5 Thln.) Salpetersäure (48° B.). (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 126). Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 830). — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von Zimmtsäure (in Salpetersäure) in Schnee und kocht den Niederschlag so lange mit Alkohol aus, bis er aus reiner p-Säure besteht und den Schmelzpunkt 265° zeigt. Die in den Alkohol übergegangenen Antheile der Nitrosäuren werden durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in Aethylester übergeführt, welche man durch kalten Alkohol trennt. o-Nitrozimmtsäureester ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, der Ester der p-Säure darin fast unlöslich (BEILSTEIN, KUHLBERG). — MORGAN (*J.* 1877, 788) leitet in die alkoholische Lösung beider Säuren Salzsäuregas und kühlt ab, wobei p-Nitrozimmtsäureester fast vollständig ausfällt. — Die freie o-Nitrozimmtsäure gewinnt man durch Kochen des Aethylesters mit Alkohol und der theoretischen Menge Aetzkali. Sie schmilzt bei 237° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060), 240° (BAEYER, *B.* 13, 2257). Lässt sich zwischen Uhrgläsern nur theilweise sublimiren. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Die Lösung der o-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl färbt sich beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen blau (charakteristisch) (BAEYER). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser (B., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. In kochendem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz (B., K.).

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = CH_3.C_9H_6(NO_2)O_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 72—73°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol (B., K.).

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Lange, dünne Nadeln. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1879, 712). Schmelzp.: 42° (BEILSTEIN, KUHLBERG); 44° (BAEYER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2. Liefert mit wässrigem Schwefelammonium Carbostyryl C_9H_7NO, mit alkoholischem Schwefelammonium Carbostyryl und Oxycarbostyryl $C_9H_7NO_2$ (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916).

2. m-Säure. *Bildung.* Beim Kochen eines Gemisches von (10 Thln.) m-Nitrobenzaldehyd, (14 Thln.) Essigsäureanhydrid und (6 Thln.) Natriumacetat (R. SCHIFF, *B.* 11, 1782; TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Geht durch Oxydation in m-Nitrobenzoësäure über. — Ag.Ā.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Lange Spieße. Schmelzp.: 78—79° (SCHIFF).

3. p-Säure. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe o-Säure. Zuerst von MITSCHERLICH (*J. pr.* 22, 192) dargestellt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—286° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2059). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Aether. Unlöslich in Ligroïn und CS_2. Geht durch Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über. Beim Behandeln von p-Nitrozimmtsäure oder deren Ester mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine Dinitrozimmtsäure, die bei der Oxydation glatt in p-Nitrobenzoësäure übergeht, und daher eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthält (FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2576).

Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 419. — K.Ā. — $Mg.Ā_2 + 6H_2O$. — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Flache, kurze Nadeln. Löst sich, nach dem Trocknen, sehr schwer in siedendem Wasser (BEILSTEIN, KUHLBERG). — $Sr.Ā_2 + 5H_2O$. — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln. — $Hg.Ā_2$. — $2Hg.Ā_2 + HgCl_2 + 3H_2O$. — Ag.Ā.

Methylester $CH_3.C_9H_6(NO_2)O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 261°; Siedep.: 281—286° (E. KOPP).

Aethylester $C_2H_5.C_9H_6(NO_2)O_2$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 138,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. p-Nitrozimmtsäureäthylester zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Alkohol, Amidozimmtsäure, CO_2 und Amidostyrol $NH_2.C_6H_4.C_2H_3$ (BENDER, *B.* 14, 2359).

p-Nitrozimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{12}N_2O_7 = [C_9H_6(NO_2)O]_2O$. Wenig löslich in Aether (CHIOZZA, *A.* 86, 261).

Amid $C_9H_8N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und Ammoniak (CHIOZZA, *J.* 1853, 433). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 155—160°. Siedet bei 260° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether.

p-Nitrophenylnitroakrylsäure $C_9H_6N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_2H(NO_2)CO_2H$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-Nitrozimmtsäure mit Salpeterschwefelsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2577). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 196—197°. Wird von CrO_3 und Essigsäure quantitativ in p-Nitrobenzoësäure übergeführt, während mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure p-Nitrobenzaldehyd entsteht.

Methylester $C_{10}H_8N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 104° (FR.). Unlöslich in wässrigen Alkalien, giebt aber mit alkoholischem Kali eine Verbindung, aus welcher Säuren den ursprünglichen Ester wieder in Freiheit setzen.

Aethylester $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Man trägt portionenweise p-Nitrozimmtsäureäthylester in ein Gemenge von 6 Thln. Vitriolöl und 3 Thln. Salpetersäure (von 50° B.) ein, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen darf. Dann fällt man mit Wasser, nimmt den Niederschlag in Aether auf und schüttelt die Lösung mit Soda (FRIEDLÄNDER). — Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Amidozimmtsäuren $C_9H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. 1. o-Säure. *Darstellung.* Man löst 10 Thle. o-Nitrozimmtsäure in 2000 Thln. heißen Wassers, unter Zusatz von 10 Thln. Barymhydrat, giebt 90 Thle. krystallisirten Eisenvitriol und dann noch 120 Thle. Barymhydrat hinzu. Das Gemenge wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag rothbraun geworden ist, dann filtrirt man, sättigt das Filtrat mit CO_2 und erhält zunächst amidozimmtsaures Baryum, welches man durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigt (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2061). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sowie in Alkohol und Aether, die Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. — $C_9H_9NO_2.HCl$. Warzenförmig vereinigte Prismen; leicht löslich in Wasser. — $Ba.(C_9H_8NO_2)_2$. Sehr lockere, sternförmig vereinigte Prismen; in heißem Wasser ziemlich schwer löslich.

o-Aethylamidozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang ein Gemisch von 10 Thln. o-Amidozimmtsäure, 10 Thln. Aethyl-

jodid, 3,6 Thln. KHO, 15 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol. Man verdampft, löst den Rückstand in heißer, verdünnter Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und zieht mit Aether aus (E. FISCHER, *B.* 14, 481).

Nitrosoäthylamidozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = N(NO)(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylamidozimmtsäure in kalter, verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ (FISCHER). — Schwachgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 149° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Carbostyryl $C_9H_7NO = C_6H_4\langle{NH \atop C_2H_2}\rangle CO$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2070). o-Amidozimmtsäure geht nicht von selbst in Carbostyryl über, wohl aber Acetyl-o-Amidozimmtsäure (BAEYER, *B.* 13, 115). Bei der Reduktion von o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium (CHIOZZA, *A.* 83, 118), mit Eisenvitriol und Baryt (T., O.) oder mit Zinn und Salzsäure (KÜHNER, *Z.* 1865, 2). Im letzteren Fall wird gleichzeitig Amidophenylglycerinsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_2(OH)_2.CO_2H$ gebildet (MORGAN, *J.* 1877, 788). — *Darstellung.* o-Nitrozimmtsäureäthylester wird mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden lang im geschlossenen Gefäße auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Oxycarbostyrylammoniak aus. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne, behandelt den Rückstand mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge und fällt aus der Lösung durch CO_2 Carbostyryl. Das Filtrat davon giebt mit H_2SO_4 einen Niederschlag von Oxycarbostyryl (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916). — Große Primen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (M.). Sublimirt unzersetzt. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° unverändert. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3, löslich in viel HCl. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht etwas Indol C_8H_7N (M.). Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Isatin. Verbindet sich mit Alkalien und Erden, die Salze werden aber schon durch CO_2 zerlegt. Das Na- und K-Salz sind in Wasser leicht löslich, werden aber durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen gefällt (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — $Ba(C_9H_6NO)_2$. Glänzende, schwer lösliche Blättchen (F., O.).

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO = C_2H_5.C_9H_6NO$. *Darstellung.* Durch Kochen von Carbostyryl mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — Durchdringend riechendes, dickflüssiges Oel. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und wird unter 0° wieder flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 250°. Mit Wasserdämpfen leicht und unzersetzt flüchtig. Aeußerst beständig gegen Alkalien, wird aber von Säuren leicht verseift. Starke Base; löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure. Die Salze sind meist zerfließlich; nur mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, in saurer Lösung, ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Platindoppelsalz krystallisirt gut und ist leicht löslich.

Oxycarbostyryl $C_9H_7NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — Gleicht sehr dem Carbostyryl. Schmelzp.: 190,5°. Sublimirt in feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend. Färbt sich am Lichte oberflächlich intensiv roth. Die wässerige Lösung färbt sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure intensiv roth (charakteristisch). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Wird von Zinkstaub und HCl oder von Zinn und Eisessig glatt zu Carbostyryl reducirt. Starke einbasische Säure; zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch überschüssiges Alkali in Blättchen gefällt. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxydul- und Oxydsalz sind intensiv violettbraun, resp. ziegelroth gefärbt. — $Ba(C_9H_6NO_2)_2$. Haarförmige, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_2H_5.C_9H_6NO_2$. Entsteht nicht beim Behandeln von Oxycarbostyryl mit Alkohol und Salzsäure, wohl aber beim Behandeln mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (F., O.). — Lange, dicke Prismen (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Wird von Zinn und Eisessig direkt zu Carbostyryl reducirt. Starke Base. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Aeußerst zerfließliche Krystalle. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

Amidocarbostyryl — s. S. 1411.

2. m-Säure. *Darstellung.* Durch Reduciren von m-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Baryt, oder mit salzsaurem Zinnchlorür (TIEMANN, OPPERMANN). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. — $C_9H_9NO_2.HNO_3$.

Nadeln. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag (MAZARRA, *J.* 1879, 712).

3. p-Säure. *Darstellung.* Wie bei der o-Säure (TIEMANN, OPPERMANN). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 175—176°. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht zersetzbar: wandelt sich schon beim Umkrystallisiren aus Aether in ein rothes Harz um. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Nadeln, in Wasser äufserst leicht löslich.

o-Diazozimmtsäure. *Bildung.* Das Nitrat $C_9H_7O_2N_2.NO_3$ erhält man durch Versetzen einer erkalteten Lösung von 7 Thln. o-Amidozimmtsäure in 5 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 50 Thln. Wasser mit überschüssigem Natriumnitrit (und etwas HNO_3) (E. FISCHER, *B.* 14, 479). — Es krystallisirt unzersetzt aus lauwarmem Wasser in kurzen Krystallen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Kochen mit Wasser o-Cumarsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkali. Wird von Na_2SO_3 in Diazozimmtsulfonsäure übergeführt.

o-Hydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid erhält man durch Kochen von Hydrazinzimmtsulfonsaurem Natrium mit Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 14, 480).

Das **Anhydrid** (Amidocarbostyryl) $C_9H_8N_2O = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N(NH_2)}\rangle CO$ bildet feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in heifsem Wasser und daraus durch conc. Alkalien fast vollständig fällbar. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung oder ammoniakalisches Silbernitrat. Löst sich leicht in conc. warmer Salzsäure, unter Bildung eines krystallisirten, wenig beständigen, salzsauren Salzes. Giebt mit salpetriger Säure Carbostyryl.

Hydrazinzimmtsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von diazozimmtsulfonsaurem Natrium mit Essigsäure und Zinkstaub, in der Kälte (E. FISCHER). — Durch Zusatz von NaCl wird das Hydrazinsulfonsäuresalz in feinen, gelben Nadeln gefällt. Es löst sich leicht in reinem Wasser; reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung und zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in H_2SO_4 und Hydrazinzimmtsäureanhydrid.

Thiozimmtsäure $C_9H_8OS = C_6H_5.C_2H_2.CO.SH$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und Bleimercaptid $Pb(SC_2H_5)_2$ entsteht thiozimmsaurer Aethylester $C_9H_7O.SC_2H_5$, ein über 250°, unter theilweiser Zersetzung, siedendes Oel. Durch Kochen mit alkoholischem KHS wird daraus das in Warzen krystallisirende Kaliumsalz C_9H_7OSK gebildet (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 359).

Thiozimmtsäureamid $C_9H_9NS = C_9H_7S.NH_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in eine, mit NH_3 versetzte, alkoholische Lösung von Zimmtsäurenitril (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Goldgelbe Blätter.

Zimmtsulfonsäuren $C_9H_8SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtsäure und SO_3 (MARCHAND, *J. pr.* 16, 60) oder rauchende Schwefelsäure (HERZOG, *J. pr.* 29, 51) entstehen p- und m-Zimmtsulfonsäure (RUDNEW, *A.* 173, 8). — *Darstellung.* Man trägt in kleinen Antheilen 60 Thle. Zimmtsäure in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 20% Anhydrid) ein, giebt dann das 5-fache Volumen Wasser hinzu und neutralisirt so lange mit $BaCO_3$, bis die Lösung mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag mehr giebt. Aus der Lösung wird dann aller Baryt, durch H_2SO_4, genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisirt und dann die andere Hälfte der Lösung hinzugefügt. Es krystallisirt nun zunächst das saure Baryumsalz der p-Säure fast vollständig aus. Gelöst bleibt das saure Salz der m-Säure (RUDNEW).

1. p-Zimmtsulfonsäure $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Luftbeständig. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. Aetherificirt sich leicht. Geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxybenzoësäure über. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoësulfonsäure oxydirt. — $K_2.C_9H_6SO_5 + {}^1/_2H_2O$. Warzen (aus Alkohol) (R.). — $Ca.C_9H_6SO_5 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 1,20 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 3,95 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_9H_7SO_5)_2 + 6H_2O$. Lange, grünliche Prismen. Leicht löslich in Wasser.

2. m-Säure (o-Säure?) $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$ (RUDNEW). Kleine, prismatische Krystalle. Das Krystallwasser entweicht zum gröfsten Theile über Schwefelsäure. Zersetzt sich schon bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in m-Oxybenzoësäure über. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wurden nur Aldehyd und Essigsäure erhalten. — $Ca.C_9H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Warzen. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 4,54

Thle. trockenes Salz; — $Ba.C_9H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41,07 Thle. trockenes Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_6SO_5$.

Der Analogie nach sollte bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure, außer der p-Sulfonsäure, eine Orthosulfonsäure entstehen. RUDNEW bezeichnet die zweite Säure als Metasäure, weil sie beim Schmelzen mit Kali in m-Oxybenzoësäure übergeht. Dieser Versuch ist nicht beweisend, da bei Schmelzungen von Sulfonsäuren mit Kali häufig molekulare Umlagerungen eintreten. Die vorliegende Säure könnte also wohl eine Orthosäure sein. Das Verhalten der Säure gegen Chromsäuregemisch spricht durchaus zu Gunsten dieser Voraussetzung.

2. **Atropasäure** $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Atropin mit Baryt (KRAUT, *A.* 128, 282; vrgl. PFEIFFER, *A.* 128, 273). Beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (LOSSEN, *A.* 138, 230). $C_{17}H_{23}NO_3$ (Atropin) $= C_9H_8O_2$ (Atropasäure) $+ C_8H_{15}NO$ (Tropin). Beim Kochen von Aethylatrolaktinsäure mit Salzsäure. $C_{11}H_{14}O_3 + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + C_9H_8O_2$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 2042). Beim Kochen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Natronlauge (SPIEGEL, *B.* 14, 237). — *Darstellung.* 50 g Atropin werden mit 100 g Barythydrat und 1 l Wasser 15 Stunden lang am Kühler gekocht, die Lösung etwas eingedampft, heiß filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die meiste Atropasäure krystallisirt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). — Monokline Tafeln (aus Alkohol), Blätter (aus wässrigem Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt bei 267°; siedet bei 202—204° bei 75 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.) Löslich in 692,5 Thln. Wasser von 19,1° (K). Leicht löslich in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Aetzkali werden Ameisensäure und α-Toluylsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ übergeführt (KRAUT, *A.* 148, 242). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, in der Kälte oder bei 100°, zu β-Chlorhydratropasäure; bei 140° wird aber diese Säure wieder zerstört, ohne Atropasäure zu regeneriren. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu α- und β-Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$, bei 100° entsteht nur β-Säure. Verbindet sich mit Brom zu Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$. In höherer Temperatur geht Atropasäure in α- und β-Isatropasäure über. Atropasaure Alkalien geben mit Manganlösung keine Fällung (Unterschied von Zimmtsäure) (K). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Große monokline Krystalle. Löslich in 42—44 Thln. Wasser von 18,1° (K); hält $2H_2O$ (LOSSEN). — Ag.Ā. Warzen (K.).

Chloratropasäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 und Eingießen des Produktes in Wasser (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Flüchtig.

Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydratropasäure $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 162). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in kochendem Ligroïn. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom.

3. **Isatropasäuren** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH_2 - CH_2 \\ C_6H_4.CH.(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entstehen, neben Tropa- und Atropasäure, beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure im Rohr (LOSSEN, *A.* 138, 237). Atropasäure geht bei längerem Erhitzen auf 140° oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Isatropasäure über. Schon beim Umkrystallisiren von Atropasäure aus siedendem Wasser wird etwas Isatropasäure gebildet (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 148); hierbei wird wesentlich die α-Säure gebildet (FITTIG, *A.* 206, 34).

1. α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Umwandlung von Atropasäure; erhitzt man diese Säure trocken für sich, nicht zu hoch, so wird wenig oder gar keine β-Säure gebildet (FITTIG). — *Darstellung.* Man erhitzt Atropasäure in verschlossenen Kölbchen 24—36 Stunden bei einer langsam von 140 auf 160° gesteigerten Temperatur, übergießt die erkaltete Säure mit wenig Eisessig oder Alkohol, erwärmt gelinde, läßt erkalten, gießt die gefärbte Flüssigkeit ab und krystallisirt die zurückgebliebene Säure aus Eisessig um (FITTIG). — Krusten oder kugelige Warzen. Schmelzp.: 237—237,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2 (Unterschied von Atropasäure). — Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit Brom. Natriumamalgam ist ohne Wirkung (KRAUT, *A.* 148, 246). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit HBr. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Anthrachinon, o-Benzoylbenzoësäure und wenig einer dickflüssigen Säure. Zerfällt bei langsamer Destillation fast ganz in

Antronol $C_{16}H_{14}$, CO, CO_2 und Wasser. Bei rascher Destillation entsteht daneben Atronsäure $C_{17}H_{14}O_2$; ein Theil der α-Isatropasäure geht unverändert über, und ein anderer Theil derselben wandelt sich in die β-Säure um. Beim Erwärmen mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45° werden CO, Wasser und Isatronsäure gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält man Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$ Undeutlich krystallinischer, pulvriger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $Ba.C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krusten; ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG). — Kleine Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

2. β-Säure. Entsteht in relativ gröfserer Menge bei längerem Kochen von Atropasäure mit Wasser. Beim Umkrystallisiren des Säuregemenges aus Essigsäure (2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser) scheidet sich zunächst die α-Säure aus. Die Mutterlaugen geben, bei langsamem Verdunsten, gröfsere Krystalle der β-Säure, die sich mechanisch auslesen lassen (FITTIG). — Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäure in dicken, vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure ($C_{18}H_{16}O_4.C_2H_4O_2$) in grofsen Drusen oktaëdrischer (?) Krystalle. Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt bei 206°. In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. Wandelt sich beim Erhitzen auf 220—225° in die α-Säure um. Verhält sich gegen CrO_3 und Vitriolöl wie die α-Säure. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ langsam in kurzen, dicken, glänzenden Prismen ab. Beim Kochen der Lösungen fällt es sofort krystallinisch nieder. — Auch das in der Hitze bereitete Baryumsalz ist ein glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Der Aethylester ist ölig.

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. **Phenylcrotonsäure** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat auf 150° (PERKIN, *J.* 1877, 789). Entsteht, neben Benzylpropionsäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat. $2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$ (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 314). — Kurze, monokline (?) Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 189). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom zu $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 135°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (H., C.). Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (P.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thle. Salz (C., B.).

2. **Isophenylcrotonsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat. $C_7H_6O + C_4H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 790). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 83—84°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

3. **Propenylbenzoësäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ mit verdünnter Salzsäure (R. MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 1791). — Schmelzp.: 160—161°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch Natriumamalgam in Cuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt. — $NH_4.\bar{A}$. Tafeln (M., R., *B.* 11, 2173). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Oxypropylbenzoësäure in Holzgeist. — Krystalle. Schmelzp.: 53°. Siedep.: 254° (cor).

Vielleicht ist mit dieser Säure die **Allylphenylameisensäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$ dentisch, welche CZUMPELIK (*B.* 3, 480) durch Erhitzen der Bromallylphenylameisensäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) erhielt. Ihr Baryumsalz war $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$.

4. **Isopropenylbenzoësäure.** *Bildung.* Bei längerem Kochen von Propenylbenzoësäure mit conc. Salzsäure (MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 2173; 12, 1076). — Schmelzp.: 255—260°. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Propenylbenzoësäure. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,586) und Phosphor auf 160° in Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über. — $NH_4.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — Ag.A.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. Schmelzp.: 83°. Nicht unzersetzt destillirbar.

3. Säuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. **Phenylangelikasäure** $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ bei 120—130° (FITTIG, BIEBER, *A.* 153, 364). — Lange,

Thle. trockenes Salz; — $Ba.C_9H_8SO_5 + 1^1/_2H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41,07 Thle. trockenes Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_6SO_5$.

Der Analogie nach sollte bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure, aufser der p-Sulfonsäure, eine Orthosulfonsäure entstehen. RUDNEW bezeichnet die zweite Säure als Metasäure, weil sie beim Schmelzen mit Kali in m-Oxybenzoësäure übergeht. Dieser Versuch ist nicht beweisend, da bei Schmelzungen von Sulfonsäuren mit Kali häufig molekulare Umlagerungen eintreten. Die vorliegende Säure könnte also wohl eine Orthosäure sein. Das Verhalten der Säure gegen Chromsäuregemisch spricht durchaus zu Gunsten dieser Voraussetzung.

2. Atropasäure $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Atropin mit Baryt (KRAUT, *A.* 128, 282; vrgl. PFEIFFER, *A.* 128, 273). Beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (LOSSEN, *A.* 138, 230). $C_{17}H_{23}NO_3$ (Atropin) = $C_9H_8O_2$ (Atropasäure) + $C_8H_{15}NO$ (Tropin). Beim Kochen von Aethylatrolaktinsäure mit Salzsäure. $C_{11}H_{14}O_3 + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + C_9H_8O_2$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 2042). Beim Kochen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Natronlauge (SPIEGEL, *B.* 14, 237). — *Darstellung.* 50 g Atropin werden mit 100 g Barythydrat und 1 l Wasser 15 Stunden lang am Kühler gekocht, die Lösung etwas eingedampft, heifs filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die meiste Atropasäure krystallisirt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). — Monokline Tafeln (aus Alkohol), Blätter (aus wässrigem Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt bei 267°; siedet bei 202—204° bei 75 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.) Löslich in 692,5 Thln. Wasser von 19,1° (K). Leicht löslich in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Aetzkali werden Ameisensäure und α-Toluylsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ übergeführt (KRAUT, *A.* 148, 242). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, in der Kälte oder bei 100°, zu β-Chlorhydratropasäure; bei 140° wird aber diese Säure wieder zerstört, ohne Atropasäure zu regeneriren. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu α- und β-Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$, bei 100° entsteht nur β-Säure. Verbindet sich mit Brom zu Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$. In höherer Temperatur geht Atropasäure in α- und β-Isatropasäure über. Atropasaure Alkalien geben mit Manganlösung keine Fällung (Unterschied von Zimmtsäure) (K). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Löslich in 42—44 Thln. Wasser von 18,1° (K); hält $2H_2O$ (LOSSEN). — Ag.Ā. Warzen (K.).

Chloratropasäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 und Eingiefsen des Produktes in Wasser (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Flüchtig.

Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydratropasäure $C_6H_5.C_2H_3Br_2.CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 162). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in kochendem Ligroïn. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom.

3. Isatropasäuren $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH_2 - CH_2 \\ C_6H_4.CH.(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entstehen, neben Tropa- und Atropasäure, beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure im Rohr (LOSSEN, *A.* 138, 237). Atropasäure geht bei längerem Erhitzen auf 140° oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Isatropasäure über. Schon beim Umkrystallisiren von Atropasäure aus siedendem Wasser wird etwas Isatropasäure gebildet (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 148); hierbei wird wesentlich die α-Säure gebildet (FITTIG, *A.* 206, 34).

1. α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Umwandlung von Atropasäure; erhitzt man diese Säure trocken für sich, nicht zu hoch, so wird wenig oder gar keine β-Säure gebildet (FITTIG). — *Darstellung.* Man erhitzt Atropasäure in verschlossenen Kölbchen 24—36 Stunden bei einer langsam von 140 auf 160° gesteigerten Temperatur, übergiefst die erkaltete Säure mit wenig Eisessig oder Alkohol, erwärmt gelinde, läfst erkalten, giefst die gefärbte Flüssigkeit ab und krystallisirt die zurückgebliebene Säure aus Eisessig um (FITTIG). — Krusten oder kugelige Warzen. Schmelzp.: 237—237,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2 (Unterschied von Atropasäure). — Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit Brom. Natriumamalgam ist ohne Wirkung (KRAUT, *A.* 148, 246). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit HBr. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Anthrachinon, o-Benzoylbenzoësäure und wenig einer dickflüssigen Säure. Zerfällt bei langsamer Destillation fast ganz in

Antronol $C_{16}H_{14}$, CO, CO_2 und Wasser. Bei rascher Destillation entsteht daneben Atronsäure $C_{17}H_{14}O_2$; ein Theil der α-Isatropasäure geht unverändert über, und ein anderer Theil derselben wandelt sich in die β-Säure um. Beim Erwärmen mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45° werden CO, Wasser und Isatronsäure gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält man Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$ Undeutlich krystallinischer, pulvriger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $Ba.C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krusten; ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG). — Kleine Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

2. β-Säure. Entsteht in relativ gröfserer Menge bei längerem Kochen von Atropasäure mit Wasser. Beim Umkrystallisiren des Säuregemenges aus Essigsäure (2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser) scheidet sich zunächst die α-Säure aus. Die Mutterlaugen geben, bei langsamem Verdunsten, gröfsere Krystalle der β-Säure, die sich mechanisch auslesen lassen (FITTIG). — Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäure in dicken, vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure $(C_{18}H_{16}O_4.C_2H_4O_2)$ in grofsen Drusen oktaëdrischer (?) Krystalle. Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt bei 206°. In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. Wandelt sich beim Erhitzen auf 220—225° in die α-Säure um. Verhält sich gegen CrO_3 und Vitriolöl wie die α-Säure. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ langsam in kurzen, dicken, glänzenden Prismen ab. Beim Kochen der Lösungen fällt es sofort krystallinisch nieder. — Auch das in der Hitze bereitete Baryumsalz ist ein glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Der Aethylester ist ölig.

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. **Phenylcrotonsäure** $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat auf 150° (PERKIN, *J.* 1877, 789). Entsteht, neben Benzylpropionsäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat. $2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$ (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 314). — Kurze, monokline (?) Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 189). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom zu $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 135°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (H., C.). Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (P.). — Ag.Ā. Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thle. Salz (C., B.).

2. **Isophenylcrotonsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat. $C_7H_6O + C_4H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 790). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 83—84°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol. — Ag.Ā.

3. **Propenylbenzoësäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ mit verdünnter Salzsäure (R. MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 1791). — Schmelzp.: 160—161°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch Natriumamalgam in Cuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt. — NH_4.Ā. Tafeln (M., R., *B.* 11, 2173). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — Ag.Ā.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Oxypropylbenzoësäure in Holzgeist. — Krystalle. Schmelzp.: 53°. Siedep.: 254° (cor).

Vielleicht ist mit dieser Säure die **Allylphenylameisensäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$ dentisch, welche CZUMPELIK (*B.* 3, 480) durch Erhitzen der Bromallylphenylameisensäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) erhielt. Ihr Baryumsalz war $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$.

4. **Isopropenylbenzoësäure.** *Bildung.* Bei längerem Kochen von Propenylbenzoësäure mit conc. Salzsäure (MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 2173; 12, 1076). — Schmelzp.: 255—260°. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Propenylbenzoësäure. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,586) und Phosphor auf 160° in Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über. — NH_4.Ā. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — Ag.A.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.C_{10}H_9O_2$. Schmelzp.: 83°. Nicht unzersetzt destillirbar.

3. Säuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. **Phenylangelikasäure** $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ bei 120—130° (FITTIG, BIEBER, *A.* 153, 364). — Lange,

eine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich ist mit obiger Säure identisch die Phenylangelikasäure, welche, neben Benzylbuttersäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat entsteht (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 319). Sie schmilzt bei 82°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Aethylcarbostyryl $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C_3H_5}_{NH}\rangle CO$ — s. Aethylchinolin.

Eine dritte Phenylangelikasäure entsteht beim Kochen von Benzaldehyd mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 789). Auch diese Säure müsste mit der Säure aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid identisch sein. — Die Säure schmilzt bei 104°. Sie löst sich leicht in Alkohol und heifsem Ligroïn, wenig in kaltem Ligroïn und im Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{11}H_{11}O.Cl$. Oelig.

Amid $C_{11}H_{13}NO = C_{11}H_{11}O.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kochendem Wasser.

2. **Hydrocinnamenylakrylsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Flüssig. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird nicht von Natriumamalgam, aber von HJ, in eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$ übergeführt (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 122). — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag.

3. **Säure** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH.CO_2H}_{CH.CH_3}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, *B.* 14, 1825). — Schmelzp.: 112°.

4. **Cumenylakrylsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 790). — Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und kochendem Eisessig, wenig in kochendem Wasser. Zerfällt bei Siedehitze unter Abgabe von CO_2. Wird von Natriumamalgam in Cumenylpropionsäure $C_{12}H_{16}O_2$ übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Wenig löslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{12}H_{13}O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 25°.

Amid $C_{12}H_{13}O.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

5. **Cumenylcrotonsäure** $C_{13}H_{16}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$.

6. **Cumenylangelikasäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

7. **Säuren** $C_{20}H_{30}O_2$.

1. **Copaivasäure.** *Vorkommen.* Im Copaivabalsam. — *Darstellung.* Man schüttelt Copaivabalsam mit $^1/_6$—$^1/_{10}$ Vol. einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak und fällt die wässrige Lösung mit Essigsäure (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Einbasische Säure.

Salze: H. ROSE, *A.* 13, 177; 40,310. — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind krystallinische Niederschläge.

2. **Pimarsäure** ${}^{C_3H_7}_{CH_3}\rangle C_6H_6.C_6H_6\langle{}^{C_3H_5O_2}_{CH_3}$ (BRUYLANTS). *Vorkommen.* Im Terpentin von Pinus maritima („Galipot") (LAURENT, *A.* 74, 272). — *Darstellung.* Man zieht das gepulverte Harz mit ziemlich verdünntem Alkohol aus und krystallisirt dann den Rückstand aus heifsem Alkohol um (DUVERNOY, *A.* 148, 144). — Körnige Krusten. Schmelzp.: 125° (L.); 149° (D.); 155° (SIEWERT, *J.* 1859, 510). Unlöslich in Wasser, löslich in 13 Thln. kochendem Alkohol (S.). Leicht löslich in Aether. Spec. Gew. = 1,1047 bei 18° (S.). Linksdrehend. Siedet über 320°. Geht bei der Destillation im Vacuum in Sylvinsäure über. Auch beim Behandeln mit Alkohol treten molekulare Umwandlungen ein. Liefert bei der Destillation mit Kalk: C_2H_4, C_3H_6, C_5H_{10}, Toluol, Dimethylbenzol, Methyl-

äthylbenzol, $C_{10}H_{16}$, $C_{20}H_{32}$ ... (BRUYLANTS, *B.* 11, 448). — $NH_4.C_{20}H_{29}O_2.C_{20}H_{30}O_2$. Lange Nadeln (DUVERNOY). — $Na.C_{20}H_{29}O_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Lösen der Säure in überschüssiger, sehr verdünnter, warmer Natronlauge. — Große Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_{20}H_{29}O_2.2C_{20}H_{30}O_2$. Krystallinisch, schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 121° (D.). — Ag.Ā. Niederschlag.

Isomere Formen der Pimarsäure (CAILLIOT, *Bl.* 21, 387). *Bildung.* Durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol und rasches Abkühlen wird Pimarsäure nicht verändert. Kocht man aber mit Alkohol und lässt langsam erkalten, so entstehen drei isomere Modifikationen: 1. Dextropimarsäure. Rechtwinkelige Tafeln, wenig löslich in kaltem Alkohol, rechtsdrehend; schmilzt oberhalb 200°; — 2. Pyromarsäure (s. Sylvinsäure). Blättchen, in Alkohol leichter löslich als die erste Modifikation; linksdrehend; Schmelzp.: 145°; — 3. Schwach linksdrehende Säure.

Auch beim Lösen von Pimarsäure in kochendem Schwefelkohlenstoff oder in warmen Alkalilaugen tritt Isomerisation ein. Das von DUVERNOY dargestellte pimarsaure Natrium ist nach CAILLIOT ein Gemenge der Natriumsalze von Dextropimarsäure und Pyromarsäure.

3. **Sylvinsäure.** *Vorkommen.* In kleiner Menge im Fichtenharz (MALY, *A.* 161, 116). — *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas (MALY, *J.* 1861, 391). Bei der Destillation von Pimarsäure im Vacuum (DUVERNOY, *A.* 148, 147; LAURENT, *J.* 1847/48, 573). Nach CAILLIOT (*Bl.* 22, 389) ist Pyromarsäure identisch mit dem Destillationsprodukt der Pimarsäure. Eine direkt aus Colophonium bereitete Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ hat SIEWERT, (*J.* 1859, 509) genauer untersucht; ihrer Darstellungsart nach dürfte sie wesentlich aus Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ bestanden haben. — Sylvinsäure krystallisirt in Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 162°; (SIEWERT); 145° (CAILLIOT); 129° (DUVERNOY).

Die Angaben verschiedener Beobachter über die Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ zeigen wenig Uebereinstimmung; die Isomerie dieser Säuren ist nicht genügend festgestellt.

CIV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

Diese Säuren lassen sich aus den Aldehyden $C_nH_{2n-10}O$ ebenso darstellen wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ (PERKIN). $C_9H_8O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_2 + C_2H_4O_2$.

Die Bildungsweisen der Phenylpropionsäure $C_9H_8O_2$: 1. $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H - HBr = C_6H_5.C:C.CO_2H$. — 2. $C_6H_5.C:CNa + CO_2 = C_6H_5.C:C.CO_2Na$ werden sich jedenfalls auch auf Homologe anwenden lassen.

Die Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ nehmen direkt Wasserstoff und Brom auf: die Phenylpropiolsäure je 4 Atome, während Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ sich nur mit H_2 verbindet.

1. **Phenylpropiolsäure** $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C:C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von β-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure: $C_8H_7Br + Na_2 + CO_2 = C_9H_5O_2.Na + NaCl + H_2$; beim Kochen von α-Bromzimmtsäure $C_9H_7BrO_2$ mit alkoholischem Kali; bei der Einwirkung von CO_2 auf Natriumacetenylbenzol C_8H_5Na (GLASER, *A.* 154, 140). Aus β-Bromzimmtsäure und alkoholischem Kali (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 180). — Lange Nadeln (aus Wasser oder CS_2). Schmilzt bei 136—137°. Sublimirbar. Schmilzt unter Wasser bei etwa 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Baryt oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in CO_2 und Acetenylbenzol C_8H_6. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu $C_9H_6Br_4O_2$. — K.Ā (GL.). — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$ (GL.). Breite Blätter. Entsteht bei niederer Temperatur. — Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in Nadeln. Aus heißen Lösungen scheidet es sich mit $^1/_2H_2O$ in quadratischen Tafeln ab. — $Cu.Ā_2 + 4H_2O$. Kleine, blaue, rhombische Blättchen (aus Wasser). Verliert schon bei 80—90° Kohlensäure. — Ag.Ā.

o-**Nitrophenylpropiolsäure** $C_9H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen und fällt dann mit HCl (BAEYER, *B.* 13, 2258). — Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich plötzlich bei 155—156°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen und mit Alkalien oder Erden in CO_2 und Isatin $C_8H_5NO_2$. Wandelt sich, mit Vitriolöl in Berührung, in die isomere Isatogensäure um. Schwefelammonium reducirt den o-Nitrophenylpropiolsäureester zu Indoxylsäureester. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Indoxyl oder Indoxylsäure entsteht, durch H_2SO_{14} Indoïn

und durch Soda Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Beim Erwärmen mit Alkalien und Traubenzucker entsteht Indigblau. — Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in überschüssiger Alkalilauge. — Die Salze der Erden sind schwerer löslich und lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt.

Aethylester $C_2H_5.C_9H_4NO_4$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 60—61° (B.).

Isatogensäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\langle {C \atop N} \rangle C.CO_2H$ (mit O_2 an C). *Bildung.* o-Nitrophenolpropiolsäureester wandelt sich beim Schütteln mit Vitriolöl in den isomeren Isatogensäureester um und auch die freie Nitrophenolpropiolsäure erleidet durch H_2SO_4 eine gleiche Umwandlung (BAEYER, *B.* 14, 1741). — Die freie Isatogensäure ist äufserst unbeständig; versetzt man ihre Lösung in H_2SO_4 mit Wasser, so finden sich darin nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin $C_8H_5NO_2$ (= $C_9H_5NO_4 - CO_2$). Wird zu der Lösung von Isatogensäure in H_2SO_4 Eisenvitriol gefügt, so werden CO_2 und Indoïn gebildet. Reduktionsmittel führen den Isatogensäureester in Indoxylsäureester über.

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_2H_5.C_9H_4NO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°.

Indoïn $C_{32}H_{20}N_4O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in H_2SO_4 mit Eisenvitriol. Man versetzt die Lösung mit Wasser, behandelt den Niederschlag erst mit Alkohol und dann mit $CHCl_3$. Indoïn wird auch sofort gebildet, wenn eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in H_2SO_4 mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammengebracht wird (BAEYER). — Dem Indigo ähnliche Masse. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfonsäure. Löslich mit blauer Farbe in kaltem Anilin und in wässriger, schwefliger Säure. Verbindet sich mit SO_2. Giebt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Küpe.

Indoxylsäure $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle {C(OH).CH.CO_2H \atop N} \rangle$. *Bildung.* Indoxylsäureester entsteht bei der Reduktion von Isatogensäureester oder beim Behandeln von o-Nitrophenylpropiolsäureester mit Schwefelammonium (BAEYER). Um die freie Säure zu erhalten, trägt man den Ester in geschmolzenes Aetznatron bei 180° ein. — Krystallinischer Niederschlag, in Wasser schwer löslich. Sublimirt bei 122—123° unter starker Gasentwicklung. Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigblau übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Indoxyl.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_9H_6NO_3$. Farblose, dicke Prismen. Schmelzp.: 120—121°. Phenolartig. Unzersetzt löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Saure Oxydationsmittel erzeugen ein Condensationsprodukt $C_{22}H_{20}N_2O_5$. Liefert beim schnellen Erhitzen etwas Indigblau. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl glatt in Indigosulfonsäure über.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle {C(OC_2H_5).CH.CO_2H \atop N} \rangle$. Der Aethylester entsteht durch Behandeln des Kaliumsalzes des Indoxylsäureesters mit Aethyljodid (BAEYER). — Die freie Aethersäure, durch Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Baryt bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 160°. Wird in alkalischer Lösung nicht zu Indigblau oxydirt, wohl aber beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid. Starke Säure. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Indoxyläthyläther.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_3 = C_2H_5.C_9H_5(OC_2H_5)NO_2$. Grofse farblose Krystalle. Schmelzp.: 98° (B.).

Acetindoxylsäureäthylester. *Bildung.* Aus Indoxylsäureester und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Nitrosoindoxylsäure $C_9H_6N_2O_4 = C_6H_4\langle {C(OH).C(NO).CO_2H \atop N} \rangle$. Die **Aethyläthersäure** $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4(OC_2H_5)N_2O.CO_2H$ entsteht beim Behandeln von Indoxyläthyläthersäure mit salpetriger Säure (BAEYER). Sie krystallisirt aus Alkohol in grofsen, platten, goldgelben Nadeln. Zersetzt sich gegen 200°. Geht durch Reduktion in die entsprechende Amidosäure über.

Indoxyl C_8H_7NO — s. Isatin.

2. Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$ über. — Das Natriumsalz ist amorph,

in Wasser nicht sehr löslich. Es giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge, die aus Wasser krystallisiren. — Ag.Ā.

3. Cinnamenylcrotonsäure $C_{13}H_{12}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN). — Schiefe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

4. Cinnamenylangelikasäure $C_{13}H_{14}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Buttersäureananhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN). — Schmelzp.: 125—127°. — Ag.Ā.

CV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Es sind einstweilen nur 2 Säuren $C_{11}H_8O_2$ aus dieser Reihe bekannt. Dieselben stehen in derselben Beziehung zum Naphtalin, wie die Benzoësäure zum Benzol. Wie sich die Benzoësäure auf verschiedenem Wege aus Benzol herstellen lässt und beim Glühen mit Kalk wieder in CO_2 und Benzol zerfällt, ebenso entstehen aus dem Naphtalin die beiden isomeren Naphtoësäuren. Sie verhalten sich vollkommen analog der Benzoësäure.

1. α-Naphtoësäure $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Destilliren von Naphtylamin mit Oxalsäure und Kochen des Destillates mit conc. Salzsäure. $C_2H_2O_4 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_7.NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_{10}H_7.NH(CHO) = C_{10}H_7.CN + H_2O$ (HOFMANN, *B.* 1, 39). Das Nitril entsteht auch beim Destilliren von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit KCN (MERZ, *Z.* 1868, 34); beim Ueberleiten von α-Bromnaphtalin über ein glühendes Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sand (MERZ, WEITH, *B.* 10, 748); beim Durchleiten eines Gemenges von Cyan und Naphtalindampf durch eine schwach glühende Röhre (Naphtalin und Bromcyan setzten sich bei 250° nur in Bromnaphtalin und HCN um) (MERZ, WEITH); beim Erhitzen von Thiocarbonaphtalid mit Kupferpulver $CS(NH.C_{10}H_7)_2 = C_{10}H_7.CN + C_{10}H_7.NH_2 + S$ (WEITH, *B.* 6, 967). — Naphtoësaures Natrium bildet sich beim Schmelzen von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 274). Den Aethylester erhält man beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (EGHIS, *Z.* 1869, 630). — Darstellung im Grofsen aus dem Nitril: MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 709. — Das Nitril (1 Thl.) wird im Digestor mit 1 Thl. NaOH und 4—5 Thln. Weingeist erhitzt. — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphtalin. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Phtalsäure (VIETH, *A.* 180, 326). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhielten CARSTANJEN und SCHERTEL (*J. pr.* [2] 4, 49) eine kleine Menge einer bei 156° schmelzenden, sehr schwer löslichen Säure.

Salze: HOFMANN. — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Nadeln. 1 Thl. löst sich in 93 Thln. Wasser von 15° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 72). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā. Kaum krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_{11}H_7O_2$. Flüssig. Siedep.: 309° (cor.) (HOFMANN).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 297,5° (HOFMANN).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Kleine prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 145°. (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 244° (cor.) (HOFMANN); 128° (RAKOWSKI *B.* 5, 319). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH(C_6H_5)$. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol (HOFMANN).

Naphtalid $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH(C_{10}H_7)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 244° (cor.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol (HOFMANN).

Nitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Atlasglänzende, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33,5°; Siedep.: 296,5° (cor.) (HOFMANN). Schmelzp.: 37,5°; Siedep.: 297—298° (cor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 71).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$ (HAUSAMANN, *B.* 9, 1516). *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils mit Alkohol und Natron auf 140°; aus naphtoësaurem Silber und Brom. — *Dartellung.* Man trägt, mit etwas Jod vermischtes, Brom in eine heifse, conc. Lösung von Naphtoësäure in Eisessig ein. — Krystallinische Körner (aus Alkohol oder Eisessig).

Schmelzp.: 242°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Körner; löslich in 66,5 Thln. Wasser von 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; löslich in 59 Thln. Wasser von 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_8BrNO = C_{11}H_6BrO.NH_2$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240—241°. Mäfsig löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2. — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Aether oder Eisessig.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350°. — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 239° (HAUSAMANN). Sublimirt in feinen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, fast gar nicht in kaltem Benzol. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$. Pulver; unlöslich in Wasser.

Nitronaphtoësäuren $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen eines Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter in Vitriolöl (KÜCHENMEISTER, *B.* 3, 740). Durch Eingiefsen von überschüssiger, rauchender Salpetersäure in eine heifse, essigsaure Lösung von Naphtoësäure und darauf folgendes Erwärmen im Wasserbade entstehen 2 Mononitrosäuren. Die eine derselben (α) krystallisirt, beim Erkalten, zunächst aus; das Filtrat von dieser Säure, giebt auf Zusatz von Wasser, einen Niederschlag der β-Säure, gemengt mit α-Säure. Man trennt beide Säuren durch Alkohol (EKSTRAND, *B.* 12, 1394).

1. α-Säure. Prismen. Schmelzp.: 195—196°. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140°). Nadeln oder Prismen. Löslich in 47 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-Säure. Feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (E.); 238° (GRAEFF, *B.* 14, 1066). Leicht löslich im warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol; in Alkohol weniger löslich als die β-Säure. — $Ca.(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140). Prismen. Löslich in 160 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

Nitrile $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *Darstellung.* Durch Nitriren von α-Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ (GRAEFF, *B.* 14, 1065). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Ligroïn; leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch rauchende Salzsäure bei 120°.

Durch Eintragen von (rohem) Naphtonitril in ein kaltes Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 4 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33), Erhitzen der Lösung und Fällen mit Wasser erhielt GRAEFF (*B.* 14, 1063) ein Gemisch einer Nitronaphtoësäure (sublimirt in feinen, gelben Nädelchen; schmilzt wenig über 200°) und dreier Nitronaphtonitrile. Letztere konnten durch Aether getrennt werden. Der in Aether am schwersten lösliche Antheil bestand aus dem Nitril der β-Nitro-α-Naphtoësäure, dann folgte ein bei 148—149° und endlich ein bei 100° (?) schmelzendes Nitronaphtonitril.

Nach WELKOW (*B.* 2, 407) soll durch Nitriren von α-Naphtonitril ein bei 81° schmelzendes und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Nitronaphtonitril entstehen.

Amidonaphtoësäurenitril $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_6(NH_2).CN$. *Bildung.* Durch Reduktion von $C_{10}H_6(NO_2).CN$ (WELKOW). — $C_{11}H_8N_2.HCl$.

Thionaphtoësäureamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ mit Schwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 40). — Krystalle. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Naphtoësulfonsäuren $C_{11}H_8SO_5 = CO_2H.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtoësäure in rauchende Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf 60—70° entstehen drei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure. Die Mutterlauge theilt man in 2 gleiche Theile, fällt aus dem einen Theil genau allen Baryt durch H_2SO_4 und giebt dann den andern Theil hinzu. Es scheidet sich nun das saure Baryumsalz der γ-Säure aus (STUMPF, *A.* 188, 1).

1. α-($\alpha\alpha$-)Sulfonsäure. Entsteht in gröfserer Menge als die anderen Säuren (BATTERSHALL, *A*, 168, 119). Krystallisirt im Exsiccator in Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; nicht zerfliefslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Giebt beim Schmelzen mit Kali α-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Dünne Tafeln (B.).

— $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dünne Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Krystalle; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser viel löslicher als das neutrale Salz (S.).

2. β-(αβ-)Säure. Krystallinische Masse. In Wasser noch leichter löslich als die α-Säure. Schmilzt unter Zersetzung bei 218—222°. Giebt beim Schmelzen mit Kali β-Oxynaphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 3^1/_2H_2O$. Dicke Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das Salz der α-Säure. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige Aggregate. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

3. γ-(αβ-)Säure. Kleine Nadeln; leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 182—185°; zersetzt sich bei 187°. Giebt beim Schmelzen mit Kali γ-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Zerfliefslich. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse; ziemlich leicht löslich in Wasser). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + H_2O$. Kleine Warzen (aus heifsem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem.

2. β-Naphtoësäure (Isonaphtoësäure) $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7.CO_2H$. (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 70; VIETH, *A.* 180, 305.) *Bildung.* Bei längerem Kochen von Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$ mit conc. Salpetersäure (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). — *Darstellung.* Man destillirt β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit gelbem Blutlaugensalz und kocht das Destillat mit alkoholischer Kalilauge. Die freie Säure wird an Kalk gebunden, das Calciumsalz umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (VIETH). — Breite, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 182° (184° cor.); destillirt oberhalb 300° (M., M.). Wenig löslich in heifsem Wasser und Ligroïn, fast gar nicht in der Kälte; leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ in CO_2 und Naphtalin. — Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $Na.C_{11}H_7O_2 + ^1/_2H_2O$. Kleine Täfelchen; äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (V.). — $K.\bar{A} + ^1/_2H_2O$. Grofse Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Pulver; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich in 1800 Thln. Wasser von 15° (M., M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 15° (M., M.) — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (V).

Methylester $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.C_{11}H_7O_2$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 290°. Leicht löslich in Holzgeist, Benzol u. s. w. (VIETH).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.C_{11}H_7O_2$. Flüssig. Erstarrt in der Kälte blätterig und schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 308—309° (V.).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 304—306° (VIETH).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Zu Blättchen verwachsene Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 133—134°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, wenig in kaltem, leicht in heifsem Benzol (HAUSAMANN, *B.* 9, 1515).

αβ-Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Aus α-Naphtoylchlorid und β-Kaliumnaphtoat (HAUSAMANN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w.; destillirt unzersetzt (VIETH).

Naphtoylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_{11}H_7O$. *Darstellung.* Aus Naphtoylchlorid $C_{11}H_7OCl$ und Harnstoff (VIETH). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 215°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH.C_6H_5$. Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Akohol und in warmem Chloroform oder Benzol, schwerer in Aether (VIETH).

p-Toluid $C_{18}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_7H_7$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und p-Toluidin (VIETH). — Nadeln. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol.

α-Naphtalid $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_{10}H_7$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (VIETH).

Nitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 304—305° (cor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Ligroïn. In Alkohol schwerer löslich als das α-Nitril (WELKOW, *B.* 2, 407).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$. *Darstellung.* Aus β-Naphtoësäure und Brom, wie bei Brom-α-Naphtoësäure (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). — Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 256°. Kaum löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorph. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Körner; löslich in 5000 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 4300 Thln. Wasser bei 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Darstellung.* Durch Bromiren von β-$C_{10}H_7.CN$. —

Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig (HAUSAMANN).

Tribromnaphtoësäure $C_{11}H_5Br_3O_2 = C_{10}H_4Br_3.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 269—270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — Die Alkalisalze krystallisiren in Blättchen; sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heifsem. — $Ba.(C_{11}H_4Br_3O_2)_2$. Pulver, unlöslich in Wasser.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Wie Tribromnaphtoësäure, unter Anwendung von 4—5 Mol. Brom (HAUSAMANN). — Körnige Krystalle (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in feinen Nadeln. Schmelzp.: 259—260°. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

Nitronaphtoësäure $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. Bei der Nitrirung von β-Naphtoësäure entstehen 2 Mononitrosäuren, die man durch Alkohol und Aether trennt. In beiden Lösungsmitteln ist die β-Säure weniger löslich (EKSTRAND, *B.* 12, 1394; vgl. KÜCHENMEISTER, *B.* 3, 741).

1. α-Säure. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und in warmem Alkohol. Schmelzp.: 220°. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140°). Kleine Nadeln. Löslich in 388 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}N_2O_4 = C_2H_5.C_{11}H_6N_2O_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. (EKSTRAND).

2. β-Säure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in warmem Alkohol und Eisessig (EKSTRAND). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 140°). Kleine Blätter, Löslich in 930 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_2H_5.C_{11}H_6NO_4$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 107° (E.).

Nitronaphtoësäurenitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2)CN$. *Darstellung.* Durch Nitriren von β-Naphtylcyanid (WELKOW, *B.* 2, 408). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

Amidonaphtoësäureanhydrid (?) $C_{22}H_{16}N_2O_3 = NH_2.C_{10}H_6.CO.CO.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von (α oder β?) Nitro-β-Naphtoësäure mit Zinn und Salzsäure (RAKOWSKY, *B.* 5, 1020). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl.

Azonaphtoësäure $C_{22}H_{14}N_2O_4 = (CO_2H.C_{10}H_6.N)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine heifse, ammoniakalische Lösung von (welcher?) Nitro-β-Naphtoësäure (RAKOWSKY, *B.* 5, 1022).

Naphtimidoäther $C_{10}H_7.C(NH)OR$. **Aethyläther** $C_{13}H_{13}NO = C_{10}H_7.C(NH)OC_2H_5$. *Bildung.* Man erhält die salzsaure Verbindung dieses Aethers durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 2 Thln. β-$C_{10}H_7.CN$ in 1 Thl. Weingeist (KLEIN, PINNER, *B.* 11, 1485). — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen glatt in C_2H_5Cl und Naphtoëamid $C_{11}H_7O.NH_2$. — Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien Naphtimidoäthyläther ab. Derselbe ist flüssig und krystallisirt nur nach monatelangem Stehen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Salzsaurer Naphtimidoisobutyläther $C_{15}H_{17}NO.HCl = C_{10}H_7.C(NH)OC_4H_9.HCl$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.CN$, Isobutylalkohol und HCl (KLEIN, PINNER). — Krystalle. — Der freie Naphtimidoisobutyläther krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Schmelzp.: 38°.

Naphtimidoacetat $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.C(NH).C_2H_3O_2$. Beim Kochen von Naphtimidoäthyläther mit Essigsäureanhydrid. $C_{11}H_7(NH).OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_{11}NO_2 + C_2H_5.C_2H_3O_2$ (KLEIN, PINNER). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—152°.

Naphtenylamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_6.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei längerem Degiriren von salzsaurem Naphtimidoäthyläther mit alkoholischem Ammoniak bei 50—60° (KLEIN, PINNER, *B.* 11, 1486). — Das freie Diamin erhält man durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Natronlauge. Es scheidet sich ölförmig ab und krystallisirt im Vacuum zu einer warzenförmigen Masse. — $C_{11}H_{10}N_2.HCl$. Perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 224—226°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Naphtoësulfonsäuren $C_{11}H_8SO_5 = SO_3H.C_{10}H_6.CO_2H$. 1. α(βα-)Säure. *Darstellung.* Man löst β-Naphtoësäure in erwärmter, rauchender Schwefelsäure und führt die gebildete Sulfonsäure in das saure Baryumsalz über (BATTERSHALL, *A.* 168, 123; STUMPF, *A.* 188, 10). — Krystallinische Masse. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229—230°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Oxy-β-Naphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + H_2O$. Monokline oder trikline Krystalle (B.). Krystallisirt mit $6\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln (S.). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem.

2. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben der α-Sulfonsäure (STUMPF). — $Ba.C_{11}H_8SO_5 + 2H_2O$. Scheidet sich in Häuten ab; ist in Wasser schwerer löslich als das saure Salz. — Das saure Baryumsalz krystallisirt in Prismen und ist erheblich löslicher als das saure Baryumsalz der α-Sulfonsäure.

CVI. Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ können aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} in derselben Weise dargestellt werden, wie die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Aus Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entsteht, durch Einführung von CO_2, Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$. Die Alkylderivate des Diphenyls liefern, bei der Oxydation, Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. Ferner entstehen diese Säuren durch Sauerstoffentziehung (vermittelst HJ) aus den Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$, $C_{11}H_{18}O_3$ und durch Anlagerung von Wasserstoff an die Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$. — In der Phenylbromessigsäure kann (durch Behandeln mit Benzol oder Toluol u. s. w. und Zinkstaub) das Brom gegen ein Radikal C_nH_{2n-7} ausgetauscht werden. $C_6H_5.CHBr.CO_2H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.CO_2H + HCl$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ beruht auf dem Zusammenbringen von Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Vitriolöl, bei niederer Temperatur. $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$.

1. Säuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. **o-Diphenylcarbonsäure** (Phenylbenzoësäure) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Kali (FITTIG, OSTERMAIER, *A.* 166, 374). — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Kali, bei möglichst niederer Temperatur, Diphenylenketon ein und erhitzt, bis die Masse mattroth geworden ist. Dann wird die Schmelze mit HCl zerlegt und die freie Säure an Baryt gebunden (SCHMITZ, *A.* 193, 120). — Kleine Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. Das Calciumsalz zerfällt beim Glühen mit $Ca(OH)_2$ in CO_2, Diphenyl und Diphenylenketon. Wird von verd. Salpetersäure nicht angegriffen. Verbrennt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, vollständig zu CO_2 und H_2O. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Diphenyl.

Salze: SCHMITZ. — $K.C_{13}H_9O_2 + H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in mäfsig concentrirter Kalilauge. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt bei der trocknen Destillation Diphenylenketon und nur sehr wenig Diphenyl (F., O.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus der Lösung in lauwarmem Wasser in wasserhellen Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{13}H_9O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHMITZ). — Dickes Oel. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 300—305°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrodiphenylcarbonsäure $C_{13}H_9(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diphenylcarbonsäure in rauchende Salpetersäure (SCHMITZ). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca(C_{13}H_8NO_4)_2$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen, leicht löslich in Wasser.

2. **m-Diphenylcarbonsäure** (?) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 132). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 160°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

3. **p-Diphenylcarbonsäure** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit KCN (DOEBNER, *A.* 172, 111). Die Säure entsteht bei der Oxydation von p-Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$ (SCHULTZ, 174 ,213) oder von Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (CARNELLY, *B.* 8, 1467). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—219° (D.); 216—217° (S.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt leicht in Nadeln. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Diphenyl. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Terephtalsäure.

Salze: DÖBNER. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich in Wasser. — $Mg(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in dünnen Blättchen krystallisirend.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{13}H_9O_2$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol (DOEBNER).

Nitril $C_{13}H_9N = C_{12}H_9.CN$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (DOEBNER). Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Säuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. **Diphenylessigsäure** $(C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzilsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 150° (JENA, *A.* 155, 84). Beim Behandeln eines Gemenges von 1 Thl. Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und 2 Thln. Benzol mit Zinkstaub (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 122); die hierbei erhaltene Säure wird zunächst an Baryt gebunden und dann in den Aethylester übergeführt. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2.CHBr$ mit Cyanquecksilber auf 165° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 590). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° (J.); 148° (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether, Alkohol und Chloroform. Wird von Chromsäuregemisch langsam zu Benzophenon oxydirt. Brom, über erhitzte Diphenylessigsäure geleitet, erzeugt Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. Das Baryumsalz zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Diphenylmethan. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln; in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem (S., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt aus der Lösung mit 2 Mol. Alkohol in monoklinen Krystallen (S., Z.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln; schmilzt unter heifsem Wasser (S., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser (S., Z.).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_{11}O_2$. Rektanguläre Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2 (SYMONS, ZINCKE).

Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. *Darstellung.* Man leitet Bromdampf, bei 150°, über Diphenylessigsäure (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.

2. o-**Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 598). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 114°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiges Pulver; krystallisirt aus wässrigem Alkohol mit $3^1/_2H_2O$ in langen Nadeln (ZINCKE, ROTERING, *B.* 9, 633). — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. Flockiger, unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3.C_{14}H_{11}O_2$. Dicke Flüssigkeit (R.).

3. p-**Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol durch verd. Salpetersäure (ZINCKE, *A.* 161, 106). Bei der Reduktion von Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit HJ (ZINCKE), von p-Benzoylbenzoësäure mit HJ und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1054) oder mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 599). — Miskroskopische Nadeln (aus Wasser); glänzende Blättchen oder Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (ZINCKE). Sublimirt in breiten Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoylbenzoësäure. Die Salze scheiden sich meist in Körnern oder Krusten ab (ZINCKE). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2.C_{14}H_{12}O_2$. Scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes ab (ROTERING). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem und in verdünntem Alkohol. Leichter in Wasser löslich als benzoylbenzoësaures Baryum (Trennung der Benzyl- von der Benzoylbenzoësäure) (Z.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (ROTERING). — $Ag\bar{A}$. Niederschlag, fast unlöslich in heifsem Wasser.

4. p-**Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLY, *J.* 1877, 384). — Schmelzp.: 243—244°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{11}O_2$.

5. o-p-**Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von flüssigem o-p-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLY, *J.* 1877, 385). — Schmelzp.: 176; 179—180° (C., *Soc.* 37, 707). Unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation in Terephtalsäure über.

3. Säuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. **Methyldiphenylessigsäure** (*α*-Diphenylpropionsäure) $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetophenonpinakolin $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ (Schmelzp.: 41°) mit Chromsäuregemisch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1993). Beim Eintragen von Benzol in ein bei —10° bereitetes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1595). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$. — Farnkrautartig verzweigte Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 173° (TH., Z.); destillirt fast un-

zersetzt oberhalb 300° (B.). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Toluol, in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure, CO_2 und Benzophenon. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz (Th., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Nadeln (Th., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Der **Methylester** ist flüssig.

2. **o-Dibenzylcarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) mit $^1/_2$ Thl. rothem Phosphor auf 190° (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1019). — Schiffförmige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich selbst in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schwache Säure. Das Silbersalz entwickelt in der Hitze Dibenzyl. — $Ag.C_{15}H_{13}O_2$. Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

3. **Phenylbenzylessigsäure** (Dibenzylcarboxylsäure) $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (Würtz, *A. Spl.* 8, 51). Die Säure erhält man beim Behandeln von Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (Oglialoro, *J.* 1878, 821). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84° (W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Stilben $C_{14}H_{12}$ und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. — Die Salze krystallisiren schwer (Würtz). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich in Häutchen ab. — $Pb.\bar{A}_2$. Dicker Niederschlag; Schmelzp.: 146°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

4. **p-Phenyltolylessigsäure** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).SO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge o-Phenyltolylessigsäure, beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und Toluol mit Zinkstaub (Zincke, *B.* 10, 996). — Dünne, gezackte Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Phenyltolylketon und dann p-Benzoylbenzoësäure. Die Salze der Alkalien und Erden werden durch CO_2 theilweise zerlegt. — $Na.C_{15}H_{13}O_2 + 6H_2O$. — $K\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz kann durch Fällung erhalten werden; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln.

Der **Methylester** ist ein dickes Oel.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_2H_5.C_{15}H_{13}O_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34° (Zincke).

Amid $C_{15}H_{15}NO = C_{15}H_{13}O.NH_2$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (Z.).

5. **Phenylbenzylessigsäure** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht, neben α-toluylsaurem Natrium und u. a. Produkten, beim Erwärmen von α-toluylsaurem Benzylester mit Natrium (Hodgkinson, *Soc.* 37, 485). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung amorph aus, wandelt sich aber, nach mehrwöchentlichem Stehen, in feine Nadeln um. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ca.(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung gummiartig ab. Wandelt sich mit der Zeit in Krystallwarzen um, die unter Wasser bei 90° schmelzen.

4. Säuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. **Dibenzylessigsäure** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, neben Benzylessigsäureester, wenn man das Reaktionsprodukt zwischen Essigäther und Natrium mit Benzylchlorid (schliefslich auf 200°) erhitzt. Die Hauptmenge des gebildeten Produktes siedet oberhalb 300° und besteht aus Dibenzylessigsäureester (Sesemann, *B.* 6, 1086; Merz, Weith, *B.* 10, 759). — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Dibenzylmethan. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (M., W.). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in feinen Nadeln krystallisirend (M., W.). — $Ag\bar{A}$. Flockiger, unlöslicher Niederschlag (M., W.).

2. **Aethylbenzylbenzoësäure** (Pyroamarsäure) $C_{16}H_{16}O_2$. *Bildung.* Amarsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Pyroamarsäure. $C_{46}H_{42}O_6 + 4KHO = 2H_2O + 2C_{16}H_{15}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + H_2$ (Zinin, *J.* 1877, 813). — Grofse, dicke, rhombische Platten oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure und ihre Salze schmecken sehr bitter. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$. Niederschlag.

3. **Säure** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. **Carboxylphenyltolyltrichloräthan** $C_{16}H_{13}Cl_3O_2 = CH_3.C_6H_4.CH(CCl_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Chromsäuregemisch (O. Fischer, *B.* 7, 1192). — Tafel-

förmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Geht beim Kochen mit Alkalien in die Säure $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ über. — Die Alkalisalze krystallisiren gut. Die Salze der Erden sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

5. **Ditolylpropionsäure** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Vol. Benztraubensäure und 10 Vol. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1596). — Grofse, glänzende, monokline Würfel (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 151—152°.

6. **Isobutylbenzylbenzoësäure** $C_{18}H_{20}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Schmelzen von Isobutylamarsäure mit Kali. $C_{50}H_{50}O_6 + 4KOH = 2C_{18}H_{19}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + 2H_2O + H_2$ (ZININ, *J.* 1877, 815). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol. — Das Calcium- und Baryumsalz sind flockige Niederschläge. — $Ag.C_{18}H_{19}O_2$. Käsiger Niederschlag.

7. **Diäthylphenylpropionsäure** $C_{19}H_{22}O_4 = (C_2H_5.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylbenzol, Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Vierseitige, längliche Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

8. **Aethyloktoäthenylisopropylessigsäure** $C_{23}H_{30}O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren und Ketonen, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd, bei 160°, über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat (LOOS, *A.* 202, 325). — Dickflüssig. Siedet oberhalb 360°.

CVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Säuren** $C_{14}H_{10}O_2$.

1. **Diphenylenessigsäure** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylenglykolsäure $C_{12}H_8.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140° (FRIEDLAENDER, *B.* 10, 536). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—222°. Fast unlöslich iu Alkohol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt bei längerem Erhitzen, für sich, glatt beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Fluoren $C_{13}H_{10}$. — $Ag.C_{14}H_9O_2$. Leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_9O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (F.).

2. **Fluorensäure** $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden über CH_2, mit CO_2H] *Bildung.*

Beim Behandeln von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 13). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Fluoren. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Diphenylenketoncarbonsäure. — $Ca(C_{14}H_9O_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_2H_5.C_{14}H_9O_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 53,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in kaltem (F., L.).

2. **Phenylzimmtsäure** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch achtstündiges Erhitzen von (16 Thln.) Benzaldehyd mit (26 Thln.) trocknem α-toluylsaurem Natrium und (60 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1878, 820). $C_7H_6O + C_6H_5.CH_2.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O = C_{15}H_{12}O_2 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. — Feine, lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Etwas löslich in kaltem

Wasser, reichlicher in warmem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam im Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ über. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind Niederschläge.

Der **Aethylester** ist flüssig.

3. Säuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. **Diäthylcarbobenzoësäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit alkoholischer Kalilauge. $3C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) $+ C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 66). — *Darstellung.* Man erhitzt je 5 Thle. Desoxybenzoïn mit 1 Thl. KOH und 10 Thln. Alkohol (von 85 %) auf 150°, destillirt den Alkohol ab, zerlegt den Rückstand mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *A.* 184, 163). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 102°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 200° in Benzoësäure und Diäthylbenzoësäure. $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Wandelt sich bei 2-stündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thln. H_2O) in ein braunes Oel um, das sich leicht in Weingeist löst. Aus dieser Lösung werden durch Wasser erst ein Harz und dann Krystalle $C_{18}H_{18}O_2$ abgeschieden, die bei 132° schmelzen, sich in Weingeist ziemlich schwer lösen und daraus in kleinen Prismen krystallisiren (L., S.). — $Ag.C_{18}H_{17}O_2$. Amorpher Niederschlag (Z.).

Aethylester $C_{20}H_{22}O_2 = C_2H_5.C_{18}H_{17}O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (ZAGUMENNY). — Flüssig.

Dinitrodiäthylcarbobenzoësäure $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Diäthylcarbobenzoësäure in 5 Thln. rauchende Salpetersäure bei 0° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 170). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. 1 Thl. löst sich in 26 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %) auf. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, ein gut krystallisirtes Zinnchlorürdoppelsalz des Diamidoderivates (?).

2. **Retensäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Dioxyretisten und einer Säure $C_{16}H_{16}O_3$, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 111). Man fällt das Produkt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage durch Soda die Säuren und trennt diese durch Darstellung der Baryumsalze. Retensaures Baryum ist viel weniger löslich als das Salz der Säure $C_{16}H_{16}O_3$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Na.C_{18}H_{17}O_2$. Grofse Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz wird durch Fällung, aus verdünnten Lösungen, in kleinen Schuppen erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

4. Säure $C_{19}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 92,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

5. Dipropylcarbobenzoësäuren $C_{20}H_{22}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Desoxybenzoïn mit 11 Thln. einer Lösung von 1 Thl. KOH in 10 Thln. Normalpropylalkohol auf 150° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 166). (Ein Gemenge von Isopropylalkohol und Kali wirkt auf Desoxybenzoïn nicht ein — Z.) Das Reaktionsprodukt besteht aus 2 isomeren Säuren, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheiden.

1. α-Säure. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 139°. 1 Thl. löst sich in 5 Thln. siedenden Alkohols (von 95 %).

Dinitrosäure $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen der α-Säure in kalter rauchender Salpetersäure. — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. 1 Thl. löst sich in 40 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %), sehr wenig im kaltem.

2. β-Säure. Oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 90°. Löslich in ½ Thl. siedenden Alkohols (von 95 %). In kaltem Aether viel leichter löslich als die α-Modifikation. Verharzt beim Nitriren.

6. Diisobutylcarbobenzoësäure $C_{22}H_{26}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Tolyulenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Kali und Isobutylalkohol (ZAGUMENNY, *A.* 184, 169). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 148°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. siedenden Alkohols von 95 %.

7. Diisoamylcarbobenzoësäure $C_{24}H_{30}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn

mit KOH und Fuselöl auf 136° (ZAGUMENNY). — Feine lange Nadeln. 1 Thl. löst sich in 28 Thln. siedenden Alkohols von 95%.

CVIII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. **α-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4\langle{C(CO_2H) \atop CH}\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Das Chlorid $C_{15}H_9O.Cl$ dieser Säure entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 180—200° (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 2, 678). — Lange, seideglänzende, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 206°. Zerfällt beim Erhitzen für sich, rascher beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Anthracen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon. — Die Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol. — Ag. $C_{15}H_9O_2$. Mikroskopische Krystalle.

2. **β-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Kalium (dargestellt durch Lösen von Anthracen in Vitriolöl) mit gelbem Blutlaugensalz (LIEBERMANN, RATH, *B.* 8, 246). — Krystallisirt aus alkoholischer Lösung allmählich in gelben Nadeln; bei schnellerem Eindampfen scheidet sich die Säure fast amorph ab. Krystallisirt aus Essigsäure in citronengelben, zu Warzen vereinigten Nadeln (LIEBERMANN, BISCHOF, *B.* 13, 48). Wird bei 220—230° weich und schmilzt unregelmäfsig bei 260°. Sublimirt unzersetzt in orangegelben Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ oxydirt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig. Die Salze sind meist leicht löslich. Die Säure und ihre Salze fluoresciren blau. — Die Salze der Erden $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$ (bei 130°) und $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°) trocknen zu amorphen, gelblichen Massen ein. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag.

3. **γ-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht, neben einer kleinen Menge des Nitrils der β-Säure, beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Natrium (gebildet durch Reduktion von Anthrachinonsulfonsäure) mit gelbem Blutlaugensalz (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47). Die Nitrile werden durch alkoholisches Kali zerlegt und die freien Säuren durch Darstellung der Baryumsalze getrennt. Das Salz der β-Säure ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Ledergelb. Sublimirt in Blättchen und Nadeln. Schmilzt oberhalb 280° nicht scharf, aber unzersetzt. In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die β-Säure. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure eine Anthrachinoncarbonsäure. — $Na.C_{15}H_9O_2$ (bei 130°). Kleine, glänzende Flitterchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung fluorescirt. — Das Baryumsalz ist etwas löslich in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{15}H_9O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

4. **α-Phenanthrencarbonsäure** ${CH.C_6H_4 \atop CH.C_6H_3.CO_2H}$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von α-phenanthrensulfonsaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz (SCHULTZ, *A.* 196, 13). — Krumme Blättchen (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 266° (JAPP, *Soc.* 37, 86). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Phenanthren. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure in Phenanthrenchinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 4H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,8 Thle. des wasserfreien Salzes (JAPP). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,066 Thle. und bei 100° 0,560 Thle. wasserfreien Salzes (JAPP).

5. **β-Phenanthrencarbonsäure** ${C_6H_4.C(CO_2H) \atop C_6H_4.CH}$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-phenanthrensulfonsaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz (JAPP, *Soc.* 37, 84). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 250—252°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Sublimirt in Blättern. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Phenanthren. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 5H_2O$. Lange rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 6,2 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, rechtwinkl.

lige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,27 Thle. und bei 100° 3,70 Thle. des wasserfreien Salzes.

2. Säuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. **Atronsäure** $C_6H_5.C(CO_2H).CH = C_6H_5.CH$ —— CH / $C_6H_4.CH_2.CH$ $C_6H_4.CH(CO_2H).CH$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Isatropasäure (FITTIG, *A.* 206, 46). $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + CO + H_2O$. Das Destillat wird mit Sodalösung behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Sodalösung wird dann abgedampft, mit HCl gefällt, die freien Säuren in NH_3 gelöst und mit $CaCl_2$ gefällt. Das gefällte atronsaure Salz wird bald abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat vom Kalksalzniederschlage wird 5 Minuten lang gekocht, wodurch β-isatropasaures Calcium ausfällt. Es bleibt jetzt nur noch α-Isatropasäure gelöst, die man durch HCl fällt und aus Eisessig umkrystallisirt. — Wird aus den Salzen als amorphes Pulver gefällt. Schmelzp.: 164°. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus in durchsichtigen Prismen krystallisirend. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Flockiger Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden Nadeln krystallisirend. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz, in siedendem Wasser aber erheblich löslicher.

2. **Isatronsäure** $C_{17}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. α- oder β-Isatropasäure mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45°, so lange Gasentwickelung erfolgt (FITTIG). Hierbei entsteht wahrscheinlich erst eine Sulfonsäure, denn beim Verdünnen mit Wasser wird nichts gefällt, und erst durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser, im Wasserbade, scheidet sich die Isatronsäure aus. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 156—157°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der trockenen Destillation CO_2 und Atronol $C_{16}H_{14}$; beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Kochen pulverig. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Zäher Niederschlag, der bald fest wird. Fast unlöslich in kaltem Wasser. krystallisirt aus siedendem in kleinen Prismen.

CIX. Säuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Idrylcarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von idryldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 231). — Gelblichweifse Flocken (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Idryl. — $Ag.C_{16}H_9O_2$. Fast weifser Niederschlag, nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser.

2. Säure $C_{20}H_{18}O_2$ s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

CX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Säuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. **Triphenylessigsäure** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril entsteht durch Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ mit Cyanquecksilber auf 150—170° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 260). Um die freie Säure zu erhalten, wird das Nitril mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° erhitzt. — Feine, sechsseitige Blättchen und Prismen (aus Eisessig). Erweicht bei 230° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung oberhalb 260°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas schwerer in Essigsäure. Zerfällt beim Erhitzen zum Theil in CO_2 und Triphenylmethan.

Nitril $C_{20}H_{15}N = C_{19}H_{15}.CN$. Lange, dreiseitige Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 127,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wandelt sich bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in einen polymeren Körper um, der bei 210° schmilzt, in Nadeln krystallisirt und sich indifferent verhält.

2. **Triphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CO_2H)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Anhydrides der Triphenylcarbinolcarbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH)(C_6H_4.CO_2H)$ (BAEYER, *A.* 202, 52). — *Darstellung.* Man kocht Diphenylphtalid $(C_6H_5)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ mit conc. alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit, nach Wasserzusatz und Wegkochen des

Alkohols, klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit fällt man mit Säure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—157° (B.); 150° (PECHMANN, *B.* 14, 1866). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Eisessig. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Zerfällt beim Schmelzen mit Barythydrat in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von CrO_3 und Essigsäure leicht zu Diphenylphtalid oxydirt.

Dichlortriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = (C_6H_4Cl)_2.CH(C_6H_4.CO_2H)$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlordiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ mit alkoholischer Natronlauge und Reduktion der gebildeten Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 84). — Sechsseitige Täfelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton. Wird von Chromsäuregemisch zu Dichlorphenyloxanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ oxydirt.

Tetramethyldiamido-Triphenylmethancarbonsäure (Dimethylanilinphtalin) $C_{24}H_{26}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetramethyldiamidodiphtalid $C_{24}H_{24}N_2O_2$ (s. Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$) mit Salzsäure und Zinkstaub (O. FISCHER, *A.* 206, 101). — Krystallinische Körner oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren; in warmem Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit trocknem Barythydrat Tetramethyldiamidotriphenylmethan (empfindliche Reaktion). — $C_{24}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Fast farbloser Niederschlag (F., *B.* 10, 953). — Pikrat $C_{24}H_{26}N_2O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure als ein hellgelber Niederschlag aus.

2. **Phenylditolylessigsäure** $C_{22}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3.C_6H_4)_2 \end{matrix} > C.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von β-Phenyltolylpinakolin $(C_6H_5).C(C_7H_7)_2.CO.C_6H_5$ mit CrO_3 und Essigsäure (THÖRNER, *A.* 189, 123). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 78—83°. Nicht sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Die Salze sind meist unlöslich in Wasser und gallertartig.

Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

CXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ entsprechen, im Allgemeinen, den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe; sie enthalten, außer der Carboxylgruppe, noch eine Hydroxylgruppe. Sie sind daher ebenfalls als einbasisch-zweiatomige Säuren zu bezeichnen. Der Wasserrest (OH) kann im aromatischen Kern oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art sind als Phenolsäuren, Säuren der zweiten Art als Alkoholsäuren zu bezeichnen.

$(OH).C_6H_4.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$
Phenolsäure	Alkoholsäure.

Die Phenolsäuren entstehen: 1) Durch Behandeln der Amidosäuren $C_nH_{2n-7}NO_2$ mit salpetriger Säure: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O = NH_3 + OH.C_6H_4.CO_2H$ und $NH_3 + NHO_2 = 2H_2O + N_2$.

2) Durch Schmelzen von Sulfonsäuren der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Aetzkali: $SO_3H.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = K_2SO_3 + KO.C_6H_4.CO_2K + 3H_2O$.

3) Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Kali: $CH_3.C_6H_4.OH + 2KOH = CO_2K.C_6H_4.OK + H_6$.

Enthält das Phenol mehrere Seitenketten, so wird hierbei gewöhnlich das dem Hydroxyl benachbarte Alkoholradikal oxydirt (JACOBSEN, *A.* 195, 282). $C_6H_3(CH_3)(OH)H(CH_3) + 2KOH = C_6H_3(CO_2K)(OK)H(CH_3) + H_6$.

4) Durch Einleiten von Kohlensäure in ein erhitztes und mit Natrium versetztes Phenol $C_nH_{2n-6}O$ (KOLBE). $C_6H_5(OH) + Na + CO_2 = OH.C_6H_4.CO_2Na + H$.

Dieselbe Reaktion erfolgt wenn man das Natronsalz des Phenols im Kohlensäurestrome auf 180° erhitzt (KOLBE):

$$2C_6H_5.ONa + CO_2 = NaO.C_6H_4.CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Die Kohlensäure tritt hierbei jedesmal neben die Hydroxylgruppe, d. h. es entsteht eine o-Oxysäure.

5) Die Einführung von CO_2 in Phenole kann auch geschehen durch Erhitzen der Phenole mit Perchlormethan und alkoholischem Kali auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1285). $C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + 4KCl + 4H_2O$. Hierbei begiebt sich aber die Kohlensäure vorzugsweise in die Para-Stellung zum Hydroxyl und nur in untergeordnetem Masse auch in die Ortho-Stellung.

Hauptreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CO_2H)H(CH_3)(OH)$.
Nebenreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$.

Ist die p-Stelle im Phenol bereits besetzt, so kann natürlich nur eine o-Säure entstehen: $C_6H_3(CH_3)H_2(OH) + CO_2 = C_6H_2(CH_3)H(CO_2H)(OH)$.

Die Phenolsäuren verhalten sich gegen kohlensaure Salze wie einbasische Säuren, d. h. es können durch Neutralisiren mit Carbonaten nur Salze $OH.C_nH_{2n-8}.CO_2Me$ dargestellt werden. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe (im Kerne) wird — ganz wie bei den Phenolen — nur durch kräftige, freie Basen (Alkalien, Erden) gegen Metalle ausgewechselt. Die entstandenen zweibasischen Salze werden durch CO_2 zerlegt. Die zweibasischen Salze der Erden sind meist sehr wenig löslich in Wasser.

Durch Säuren (HCl, HJ) wird die Hydroxylgruppe im Kern nicht angegriffen. Selbst PCl_5 tauscht nicht immer leicht das Hydroxyl gegen Chlor aus. Durch Glühen mit Baryt (BaO) zerfallen die Phenolsäuren in CO_2 und Phenol. Die o- und p-Oxysäuren erleiden diese Umwandlung viel leichter als die m-Oxysäuren und meist schon durch rasches, starkes Erhitzen für sich. Auch durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° werden die o- und p-Phenolsäuren in CO_2 und Phenole zerlegt. Befindet sich aber das Hydroxyl zum Carboxyl in der m-Stellung, so wird durch HCl keine Spaltung bewirkt.

Wie in dem Verhalten gegen Basen, Säuren und PCl_5 so ähneln die Oxysäuren den Phenolen auch in dem Vermögen Substitutionsprodukte zu bilden. Während die aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$ nur von rauchender Salpetersäure nitrirt werden, genügt es bei den Oxysäuren dieselben mit schwacher Salpetersäure zu erwärmen. Namentlich die o-Oxysäuren und auch die p-Oxysäuren nitriren sich sehr leicht. Ebenso leicht gelingt das Chloriren und Bromiren, bei der Salicylsäure z. B. schon durch einfaches Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung der Säure.

Die o-Oxysäuren unterscheiden sich von den isomeren m- und p-Oxysäuren durch einige auffallende Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich leicht in kaltem Chloroform (die p-Säuren nicht), verflüchtigen sich leicht mit Wasserdämpfen und werden, in wässeriger Lösung, selbst bei großer Verdünnung, durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt. Ist in den o-Oxysäuren der Phenolwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten (z. B. $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$) so bleibt die Färbung durch Eisenchlorid aus.

Durch Behandeln der Oxysäuren (oder ihrer Salze und Ester) mit Säurechloriden wird der Phenolwasserstoff gegen Säureradikale ausgetauscht.

$$OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + C_2H_3O.Cl = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3 + HCl.$$

Alkalien zerlegen diese Säureverbindungen in ihre Componenten. Die alkylirten Oxysäuren erhält man durch Erwärmen der Säuren mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Alkyljodür.

$$OH.C_6H_4.CO_2H + 2KOH + 2CH_3J = OK.C_6H_4.CO_2K + 2CH_3J + 2H_2O = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + 2KJ + 2H_2O.$$

Die entstandenen Aethersäureester scheiden, beim Kochen mit Alkalien, nur die an Carboxyl gebundene Alkylgruppe ab:

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + KOH = CH_3O.C_6H_4.CO_2K + CH_3.OH.$$

Dieselben Aethersäuren können durch Oxydation von Phenoläthern (mit einer Kohlenstoffseitenkette) mit Chromsäuregemisch dargestellt werden.

$$CH_3O.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Das den Phenolwasserstoff ersetzende Alkoholradikal wird außerordentlich fest gehalten. Weder durch Kochen mit Kali, noch durch PCl_5, gelingt es dasselbe auszuscheiden. Die Aethersäuren verhalten sich, fast in allen Reaktionen, durchaus wie sehr beständige, einbasische Säuren. Enthalten sie ein kohlenstoffarmes Alkyl(CH_3, C_2H_5 ...), so sind sie unzersetzt destillirbar.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + POCl_3 + HCl$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + C_2H_5(OH).$$

Beim Glühen mit Baryt zerfallen die Aethersäuren in CO_2 und einen Phenoläther.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + CH_3O.C_6H_5.$$

Nur durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure (im Rohr) oder durch Schmelzen mit Aetzkali kann das Alkoholradikal eliminirt werden.

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + HJ = CH_3J + OH.C_6H_4.CO_2H$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + H_2O + H_6.$$

Die nitrirten Aethersäuren zeigen nicht die gleiche Beständigkeit. Erhitzt man sie mit conc. Ammoniak auf 150° so wird der Alkylrest (RO) gegen NH_2 ausgewechselt.

$$C_6H_3(CO_2H)(OC_2H_5)(NO_2) + NH_3 = C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NO_2) + C_2H_5(OH).$$

Befindet sich die Nitrogruppe neben der Alkylgruppe, so erfolgt die Einwirkung natürlich leichter und ist der Alkylrest gar von zwei Nitrogruppen umgeben (wie in der Dinitroanissäure), so genügt ein bloſses Aufkochen mit Ammoniak um die Alkylgruppe auszuscheiden.

$$C_6H(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2) + NH_3 = C_6H(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2) + CH_3.OH.$$

Die Alkoholsäuren nähern sich, was Bildungsweise und Verhalten betrifft, ganz den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Alkalien oder Silberoxyd, und auch durch bloſses Kochen mit Wasser. $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).C_6H_4.CO_2H$. Sie entstehen ferner beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Dieselbe Reaktion ist auch mit einem Keton durchgeführt worden.

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + NH_4Cl.$$

Die Ketonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Oxysäuren über:

$$CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3.$$

Endlich ist als eigenthümlich noch die Bildung einer Oxysäure durch Oxydation (mit alkalischer Chamäleonlösung) einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu erwähnen.

$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

Es lagert sich also Sauerstoff direkt an das eine — an tertiär gebundenem Kohlenstoff befindliche — Wasserstoffatom an. Vielleicht gelingt die gleiche Reaktion in allen Fällen, wo ein solches einzelnes Wasserstoffatom $\equiv CH$ in der Seitenkette vorhanden ist.

Die Alkoholsäuren unterscheiden sich von den Phenolsäuren durch eine gröſsere Löslichkeit in Wasser, durch Nichtflüchtigkeit und eine viel geringere Beständigkeit; die Hydroxylgruppe tritt sehr leicht aus. Die β-Phenylmilchsäure zerfällt, z. B. beim Erhitzen, leicht in Zimmtsäure und Wasser:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

Die α-Phenylmilchsäure zerfällt in α-Toluylsäurealdehyd und Ameisensäure:

$$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_6H_5.CH_2.CHO + CH_2O_2.$$

Die Alkoholsäuren verbinden sich leicht mit conc. Salzsäure, HBr u. s. w. zu substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$:

$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + HCl = C_6H_5.CHCl.CO_2H + H_2O.$$

Die Alkoholsäuren sind durchaus einbasisch; ihre Salze werden nur durch Vertretung des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe gebildet. Auch bei den Alkoholsäuren kommt Laktonbildung vor. Die betreffenden Säuren halten stets die Gruppe $\begin{matrix}C.C.C\\ \dot{O}-O\dot{C}\end{matrix}$; die o-Stellung ist nur sekundär von Bedeutung (FITTIG, *A.* 208, 118).

1. Säuren $C_7H_6O_3 = OH.C_6H_4.CO_2H$.

1. **o-Oxybenzoësäure** (Salicylsäure). *Vorkommen.* In den Blüthen von Spiraea ulmaria (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 83). Das Gaultheriaöl (Wintergrünöl), das aus den Blüthen von Gaultheria procumbens bereitet wird, besteht aus salicylsaurem Methylester und wenig eines Terpens (CAHOURS, *A.* 48, 60). Das ätherische Oel aus Gaultheria punctata und aus G. leucocarpa besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (KÖHLER, *B.* 12, 246). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Salicylalkohols (Saligenin) und Salicylaldehydes; beim Schmelzen mit Kali von: Saliçin (GERHARDT, *A.* 45, 21), Cumarin (DELALANDE, *A.* 45, 336), Indigo (CAHOURS, *A.* 52, 343), o-Kresol (BARTH, *A.* 154, 360), o-Toluolsulfonsäure (WOLKOW, *Z.* 1870, 326), p-Chlortoluol-α-Sulfonsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362), m-Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 162, 71). Bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 83) oder auch beim Erhitzen dieses Salzes mit 3 Thln. Wasser auf 180 (SMITH, *Am.* 2, 338). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure (GERLAND, *A.* 86, 147). Beim

Einleiten von CO_2 in ein erwärmtes Gemisch von Phenol und Natrium (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 201); beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Natriumphenylat. $2C_6H_5O.Na + CO_2 = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5(OH)$ (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 93). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorameisenester mit Natrium entsteht Salicylsäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + C_6H_5(OH) + Na = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NaCl + H$ (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 6). Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischem Kali auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1285). Bei mehrmonatlicher Berührung von Bernsteinsäureäthylester mit Natrium, offenbar durch Zersetzung des bei dieser Reaktion zunächst gebildeten Succinylbernsteinsäureesters (HERRMANN, *B.* 10, 646.) — *Darstellung.* Man löst Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge, verdampft die Lösung zur staubigen Trockne und erhitzt den Rückstand im Kohlensäurestrome von 100° an langsam steigend bis auf 180°. Zuletzt wird auf 220—250° erhitzt, bis kein Phenol mehr überdestillirt (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 95). Der Rückstand wird mit HCl zerlegt. Die Reinigung der rohen, stark gefärbten Säure erfolgt am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (RAUTERT, *B.* 8, 537).

Prüfung. Ein bohnengroſses Stück Salicylsäure, mit 5 ccm. Vitriolöl zerrieben, muss eine farblose (nicht gelbe) Lösung geben (HAGER, *Fr.* 16, 259).

Krystallisirt aus heiſsem Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in monoklinen Säulen (MARIGNAC, *J.* 1855, 484). Spec. Gew. = 1,443 (RÜDORFF, *B.* 12, 251), = 1,4835 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Schmelzp.: 155—156° (HÜBNER, *A.* 162, 74). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt bei raschem Destilliren zum Theil in CO_2 und Phenol. Dieselbe Zerlegung erfolgt langsam beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 140—150° (GRAEBE, *A.* 139, 143). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird vom Chromsäuregemisch leicht oxydirt: es entsteht wesentlich CO_2, neben etwas Ameisensäure (KRAUT, *A.* 150, 9). Freies Chlor wirkt substituirend; mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhält man Chloranil. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrosalicylsäure; beim Kochen mit starker Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Salicylsäurelösung eine charakteristische violette Färbung (empfindliche Reaktion auf Salicylsäure; Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure). Freie Säuren (besonders Salzsäure und Essigsäure) beeinträchtigen die Reaktion (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Eine mit 2 Mol. Aetznatron versetzte Salicylsäurelösung hält $^1/_2$ Atom Kupferoxyd in Lösung (WEITH, *B.* 9, 342) (Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure, welche die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien nicht verhindern). Natriumamalgam wirkt nur auf eine angesäuerte Salicylsäurelösung und erzeugt ein Harz (Saliretin?) (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 164). Mit PCl_5 erhält man o-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$ und Salicylsäurechlorid. PBr_5 erzeugt Bromsalicylsäureanhydrid. Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Salicylursäure über. — Die freie Salicylsäure (nicht ihr Natriumsalz oder Ester) wirkt stark antiseptisch; sie hemmt die Fäulniss, Gährung und wird daher vielfach zum Conserviren organischer Substanzen benutzt (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 107). (Sie wird auch als innerliches Mittel in der Medicin angewandt). Die isomeren Säuren (p- und m-Oxybenzoësäure) wirken nicht antiseptisch (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 9).

Löslichkeit der Salicylsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,225 Thle. und bei 100° 7,925 Thle. Salicylsäure. Bis zu 35° kann die von 1000 grm Wasser bei y° gelöste Menge x (in Grammen) Salicylsäure ausgedrückt werden durch die Gleichung: $x = (y^2 + 10 . y + 750) . 0{,}002$. Oberhalb 35° wird die Löslichkeit ausgedrückt durch $6x_1 = 4y_1^3 + 15y_1^2 + 143y_1 + 798$, wobei $x_1 = 20 . x$ und $y_1 = \frac{t^0 - 45}{5}$ ist (BOURGOIN, *Bl.* 31, 57). 1 Thl. Salicylsäure löst sich bei 0° in 1087 Thln. Wasser (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194), in 1050—1100 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). Es lösen bei 15° 100 Thle.: Aether —50,47 Thle., absol. Alkohol —49,63 Thle. und Alkohol von 90% — 42,09 Thle. Salicylsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Salicylsäure löst sich leicht in Chloroform (Unterschied und Trennung der Salicylsäure von m- und p-Oxybenzoësäure). Löslichkeit der Salicylsäure in verschiedenen Salzen u. s. w.: BOSE, TOUSSAINT, *J.* 1875, 571; VULPIUS, *J.* 1878, 758. — Ausdehnung der wässrigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345.

Salicylsaure Salze: CAHOURS, *A.* 52, 335; PIRIA, *J.* 1855, 485. — Die einbasischen salicylsauren Salze $OH.C_6H_4.CO_2.Me$ sind gröſstentheils in Wasser löslich, die zweibasischen Salze $MeO.C_6H_4.CO_2Me$ meist unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze der Salicylsäure erleiden in hoher Temperatur zum Theil eine Umlagerung. Das einbasische oder zweibasische Kaliumsalicylat zerfällt bei 210—200° glatt in zweibasisches p-Oxybenzoësäuresalz, Phenol und CO_2.$2C_7H_5O_3K = OK.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5(OH)$

$+ CO_2$ (OST, *J. pr.* (2) 11, 392). Ebenso verhält sich das Rubidiumsalz (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 154). Erhitzt man aber Salicylsäure mit 3 oder mehr Molekülen Kali auf 250°, so bleibt die Salicylsäure unverändert. Mit 4 Mol. KOH tritt zwar bei 300° eine partielle Zersetzung der Salicylsäure in CO_2 und Phenol ein, aber mit 6 Mol. KOH bleibt die Säure selbst bei 300° unverändert (OST). Das Mononatriumsalz geht selbst bei 300° nur in das Dinatriumsalz über, indem daneben Phenol und CO_2 entweichen. Eine Umwandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure erfolgt hierbei nicht. Beim Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit 6—7 Mol. NaOH auf 300° zerfällt die meiste Säure in CO_2 und Phenol. Bei Anwendung von 4 Mol. NaOH ist die Zerlegung eine nahezu vollkommene, während mit 8 Mol. NaOH die meiste Salicylsäure unverändert bleibt (OST). Umgekehrt geht p-oxybenzoësaures Mononatrium, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 290°, in Salicylsäuresalz über. $2C_7H_5O_3.Na = C_7H_4O_3Na_2 + C_6H_6O + CO_2$ (KUPFERBERG, *J. pr.* (2) 13, 104). Erhitzt man Mononatriumsalicylat im Kohlensäurestrome oberhalb 300°, so resultiren a-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ und Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Monolithiumsalicylat geht bei 300° in das Dilithiumsalz über, ohne p-Oxybenzoësäure zu bilden. Das Thalliumsalz verhält sich dem Lithiumsalz analog; nur oberhalb 300° wandelt es sich zum Theil in p-Oxybenzoësäuresalz um und erzeugt daneben Oxyisophtalsäure. — Die Salze der Erden und der Schwermetalle spalten sich, in hoher Temperatur (400°), zum Theil in CO_2 und Phenol; eine Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure findet bei ihnen aber nicht statt (VELDEN). Die zweibasischen Salze der alkalischen Erden werden durch CO_2 in einbasische Salze übergeführt. — Salicylsaures Anilin zerfällt in der Hitze in CO_2, Phenol und Anilin; ebenso verhält sich das Methylaminsalz. Salicylsaures Teträthylammonium spaltet sich beim Destilliren in Salicylsäureäthylester und Triäthylamin. Salicylsaures Triäthylphenylium zerfällt glatt in Salicylsäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

$NH_4.C_7H_5.O_3$. Schuppen (C.) Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in monoklinen Krystallen (MARIGNAC, *J.* 1855, 485). — $Na.C_7H_5O_3.C_7H_6O_3$ (HOFFMANN, *J.* 1878, 759). — $K.C_7H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$ (C.) — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Oktaëder; sehr löslich in Wasser; — $Ca.C_7H_4O_3 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des Monocalciumsalzes mit einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser oder auch beim Erhitzen von Salicylsäure mit Ammoniak und Chlorcalcium oder mit überschüssiger Kalkmilch. — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Reagirt alkalisch (PIRIA). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Kurze Nadeln (C.); — $Ba.C_7H_4O_3 + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser (P.). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln, löslich in 20 Thln. Wasser bei 20° (VIGIER, *J.* 1878, 759). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (C.); — $Pb.C_7H_4O_3$. Scheidet sich aus kochenden Flüssigkeiten als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Versetzen einer siedenden Lösung des Salzes $Pb(C_7H_5O_3)_2$ mit Ammoniak fällt das Salz $2Pb.C_7H_4O_3 + 3PbO$ in Blättchen aus (P.). — $Tl.C_7H_5O_3$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 155). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in freie Salicylsäure und das unlösliche, gelblichgrüne Salz $Cu.C_7H_4O_3 + H_2O$ (P.). — $Cu.C_7H_4O_3 + K_2.C_7H_4O_3 + 4H_2O$. Smaragdgrüne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Kalilauge (ohne Abscheidung von Kupferoxyd), unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen grünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_7H_4O_3 + Ba.C_7H_4O_3 + 4H_2O$ (P.). — $Ag.C_7H_5O_3$. Monokline Nadeln (MARIGNAC).

Methylester (Gaultheriaöl) $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Vorkommen.* S. Salicylsäure. Das ätherische Oel von Andromeda Leschenaultii (wächst in gröſster Menge auf den Neilgherrie-Hügeln) besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (BROUGHTON, *J.* 1876, 588). — *Bildung.* Bei der Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure (CAHOURS). — Angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 224° (cor.); spec. Gew.: 1,1969 bei 0°, = 1,1819 bei 16° (KOPP, *A.* 94, 301). Siedep.: 217° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Verbindet sich direkt mit Basen; die Verbindungen werden in der Wärme zerlegt (CAHOURS, *A. ch.* [3] 10, 327). — Verhalten gegen PCl_5: COUPER, *A.* 109, 369; KEKULÉ, *A.* 117, 148. — $KO.C_7H_4O_2.CH_3 + {}^1/_2H_2O$. Blätter; krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln. — $Ba(O.C_7H_4O_2.CH_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Salicylmethyläthersäure $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester $CH_3O.C_7H_4O_2.CH_3$ entsteht beim Behandeln von Gaultheriaöl mit Aetzkali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* 92, 315). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang, im Rohr auf 100—120°, ein Gemisch von 1 Thl. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Thl. KHO, $1^1/_2$—2 Thle. Jodmethyl und Holzgeist. Vom Reaktionsprodukt werden der Holzgeist und das Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand durch Kochen mit Natronlauge verseift und dann die freie Salicylmethyläthersäure durch HCl gefällt. Beigemengte Salicylsäure entfernt man durch Digeriren der rohen Säure mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Salicylsäure in das unlösliche Kalksalz $Ca.C_7H_4O_3$ übergeführt wird (GRAEBE, *A.* 139, 137). — Groſse, monokline Tafeln (aus Wasser) oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und Anisol

$C_6H_5O.CH_3$. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure (oder HJ) in Salicylsäure und Chlormethyl (resp. $CH_3.J$) gespalten. Das Natriumsalz entsteht, neben Salicylsäure und wenig Methylester, beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit Natrium. I. $OH.C_6H_4.CO_2.CH_3+Na=NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3+H$. — II. $NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3+OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2Na$. — III. $2NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 = 2CH_3O.C_6H_4.CO_2Na$ (GRAEBE, *A.* 142, 327). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Ziemlich grofse Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem (GRAEBE, *A.* 319, 140). — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallbüschel. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln, reichlich löslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 244—246° bei 732 mm (SCHREINER, *A.* 197, 18).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Salicylmethyläthersäure mit Alkohol und Salzsäure oder aus Salicylsäureäthylester mit Aetzkali und Jodmethyl (GRAEBE). — Siedep.: 246—248° bei 732 mm (SCHREINER); 260° (cor.) bei 750 mm (GRAEBE).

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Siedet über 300° (CAHOURS, *A.* 92, 315).

Salicylsäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ *Darstellung.* Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alkohol und Salzsäure (GÖTTIG, *B.* 9, 1473). — Siedep.: 223° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Spec. Gew. = 1,1843 bei 20,5° (DELFFS, *J.* 1854, 26). Zerfällt bei der Destillation über Baryumoxyd in CO_2 und Aethylphenyläther $C_6H_5.OC_2H_5$ (BALY, *A.* 70, 269).

Salicyläthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.H$. *Darstellung.* Wie bei Salicylmethyläthersäure (KRAUT, *A.* 150, 1; GÖTTIG, *B.* 9, 1474). — Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 19,4°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Verflüchtigt sich in kleiner Menge bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Aethylphenyläther.

Salze: KRAUT. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Cu(C_9H_9O_3)_2.Cu(C_9H_9O_3)(OH)$. Blaues, unlösliches Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 256—257° bei 732 mm (SCHREINER, *A.* 197, 18).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 258—260° bei 732 mm (SCHREINER). Spec. Gew. = 1,1005 (GÖTTIG, *B.* 9, 1475).

Salicylsäurepropylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 1,021 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Salicylisopropyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2H$. Bleibt bei — 20° flüssig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heifsem. Mischt sich mit Alkohol und Aether (KRAUT, *A.* 150, 6). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,062 bei 20° (KRAUT).

Salicylsäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 270° (DRION, *A.* 92, 313).

Salicylbenzyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Gaultheriaöl mit Aetznatron, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Alkohol auf 100° (PERKIN, *A.* 148, 27). — Kleine Tafeln (aus Alkohol oder CCl_4). Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in siedendem. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 320° (P.).

Salicylsäureäthylenester $C_{16}H_{14}O_6 = (OH.C_6H_4.CO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Silbersalicylat und Aethylenbromid (GILMER, *A.* 127, 377). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

Salicyläthylenäthersäure $C_{16}H_{14}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Salicylsäureäthylester mit Natrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 128). — Die freie Salicyläthylenäthersssäure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salicyläthylenäthersäuresalz und Alkohol (W.).

Salicylsaures Glycerin $C_{10}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_5(OH)_2$. *Bildung.* Man leitet einige Tage lang durch eine bei 100° gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin trockenes Salzsäuregas, unter stetem Erwärmen auf 100°. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird im Vacuum destillirt (GÖTTIG, *B.* 10, 1817). — Flüssig. Siedet nur im Vacuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3655 (?). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Verbindungen von Salicylsäure mit Säuren. **Bordisalicylsäure** $C_{14}H_{11}BO_7 = (OH)B(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Die (einbasischen) Salze dieser Säure entstehen durch Auflösen gleicher Moleküle eines (einbasischen) Salicylsäuresalzes, Salicylsäure und Borsäure (JAHNS *J.* 1878, 760). — $NH_4.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Na.C_{14}H_{10}BO_7$. Krystallkrusten. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt sauer, bräunt Curcumapapier, giebt aber an Aether keine freie Salicylsäure ab. Von Eisenchlorid wird die wässrige Lösung violett gefärbt. Salzsäure scheidet Salicylsäure ab. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. — $K.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Mg(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Länglich sechsseitige Tafeln. — $Ca(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Alkohol. — Das Barymsalz ist ein in siedendem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Essigsalicylsäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder Natriumsalicylat (KRAUT, *A.* 150, 9; vgl. GERHARDT, *A.* 87, 162; GILM, *A.* 112, 181). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—118,5°. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 140—170° in Essigsäure und das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Reagirt stark sauer; zersetzt kohlensaure Salze. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert; zerfällt aber durch heifses Barytwasser in Essigsäure und Salicylsäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht salicylsaures Ammoniak, aber kein Salicylamid.

Glykolsalicylsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_5O_2.OCH_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Chloressigsäureester und Natriumsalicylat (SENFF, *A.* 208, 272). — Flüssig.

Benzoësalicylsäure. Der **Methylester** $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Gaultheriaöl (GERHARDT, *A. ch.* [3] 45, 104). — Rhombische Prismen.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (GERHARDT).

Isoamylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Zähe Masse (DRION, *A.* 92, 314).

Durch Behandeln von Natriumsalicylat mit Benzoylchlorid hat GERHARDT (*A.* 87, 161) eine Verbindung dargestellt, die er als Benzoësalicylsäureanhydrid bezeichnet. Dieselbe ist offenbar Benzoësalicylsäure. Sie zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenylbenzoat. $C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_7H_5O_2.C_6H_5$.

Cuminsalicylsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Gaultheriaöl (GERHARDT). — Rhombische Blättchen.

Bernsteinsalicylsäuremethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_4H_4O_4(C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Gaultheriaöl und Succinylchlorid (GERHARDT). — Rektanguläre Blätter.

Salicylsäure und Chloral. $C_9H_5Cl_3O_3 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CCl_3$. *Bildung.* Bei 30-stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (4—6 Mol.) wasserfreiem Chloral auf 130—150° (WALLACH, *A.* 193, 41). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Salicylchlorid $C_7H_5O_2.Cl = OH.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure oder Gaultheriaöl (GERHARDT, *A.* 89, 363). — Das Chlorid ist nicht unzersetzt flüchtig. Das (nicht destillirte) Rohprodukt der Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure wird durch Wasser in HCl und Salicylsäure zerlegt; mit Alkoholen liefert es Salicylsäureester. Unterwirft man das Chlorid der Destillation, so geht o-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$ über, gemengt mit etwas Salicylsäurechlorid. Die Umwandlung erfolgt vielleicht nach der Gleichung: $2OH.C_6H_4.COCl = C_6H_4Cl.COCl + OH.C_6H_4.CO_2H$, oder die Bildung des o-Chlorbenzylchlorids erklärt sich durch einen Rückhalt an PCl_5 im Rohprodukt: $OH.C_6H_4.COCl + PCl_5 = C_6H_4Cl.COCl + HCl + POCl_3$ (DRION, *A.* 92, 314; KEKULÉ, *A.* 117, 148; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 184).

Salicylsäureanhydride, salicylsaure Salicylsäure (KRAUT, *A.* 150, 13). 1. **Salicylosalicylsäure** $C_{14}H_{10}O_5 = O(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 130—140° oder beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 140—170°. Beim Behandeln von 6 Mol. Natriumsalicylat mit 1 Mol $POCl_3$ (GERHARDT, *A.* 87, 159). — Amorphe, hellgelbe Masse. Erhärtet bei längerem Stehen im Exsiccator. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Phenylenoxyd C_6H_4O (MÄRKER, *A.* 124, 249). Löst sich in kohlensauren Alkalien unter Bildung von Salzen, welche durch überschüssige Soda oder durch

Kochsalz in Flocken gefällt werden. Aus diesen Salzen scheiden Säuren unveränderte Salicylosalicylsäure ab. Mit wässrigem Ammoniak entstehen Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Wird von Kalilauge in Salicylsäure übergeführt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (SCHIFF, *A.* 163, 219).

2. **Trisalicylosalicylsäure** $C_{28}H_{18}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 200° und zuletzt auf 230—240°. $4C_7H_6O_3 = C_{28}H_{18}O_9 + 3H_2O$. — Hellgelbes Oel. Erstarrt im Exsiccator ziemlich rasch und erweicht dann, beim Erhitzen, gegen 70°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird aus der Lösung in Soda durch Säuren unverändert gefällt. Ammoniak erzeugt Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Zerfällt bei der Destillation wie Salicylosalicylsäure.

3. **Heptasalicylosalicylsäure** $C_{56}H_{34}O_{17}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phosphoroxychlorid mit 2—3 Thln. Natriumsalicylat auf 150°. Das Produkt wird durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Soda ausgekocht, hierauf mit Aether gewaschen und endlich in Benzol gelöst. Die Benzollösung fällt man mit Alkohol (KRAUT; vgl. GERHARDT; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 196). — Lockeres Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol, etwas löslich in kochendem Weingeist, leicht in Benzol. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO, Phenylenoxyd und Salicylsäure, ohne gleichzeitig Wasser abzuscheiden. Wird von heißer Kalilauge in Salicylsäure übergeführt.

4. **Salicylid** $C_7H_4O_2 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}$ oder $(C_7H_4O_2)x$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Salicylsäure mit $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 163, 220). — Kugelförmige Aggregate glänzender Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 195—200°. Unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Acetylchlorid wirkt nicht auf Salicylid ein. Bildet beim Kochen mit Kalilauge Salicylsäure.

5. **Tetrasalicylid** $C_{28}H_{18}O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Salicylid, beim Erwärmen von Salicylsäure mit $POCl_3$. Wird das Rohprodukt mit absolutem Alkohol ausgekocht, so geht Salicylid in Lösung, während Tetrasalicylid zurückbleibt (SCHIFF). — Farblose, harte Harzmasse. Erweicht bei 205° und ist bei 230° vollkommen flüssig. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Aether oder Benzol. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Chloracetyl ist ohne Wirkung.

Ist vielleicht mit Heptasalicylsäure identisch.

Salicylsäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Gaultheriaöl mit conc. wässerigem Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* 98, 258). — Lange, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 132° (L.); 142° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 25). Sublimirt in Blättchen. Kommt bei 270° ins Kochen und zerfällt dabei in Salicylsäurenitril, CO_2, Phenol, NH_3 und Wasser. Reagirt sauer. Löst sich in kohlensauren Alkalien, krystallisirt aber aus diesen Lösungen, beim Concentriren, wieder unverändert aus. Die Salze des Salicylamids können nur durch Vereinigung des Amids mit freien Basen (CaO, MgO ...) dargestellt werden (L.). — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$ (bei 100°). Warzenförmige, sehr leicht lösliche Krystalle. — $Sr.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Grauweißer, flockiger Niederschlag. Entsteht beim Versetzen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Methyläther $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylsäuredimethylat und wässerigem Ammoniak bei 150° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 128—129°. Destillirt grösstentheils unzersetzt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol oder Aether.

Isopropyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Feine Nadeln. Löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und in heißem Wasser (KRAUT, *A.* 150, 8).

Disalicylamid $C_{14}H_{11}NO_4 = (OH.C_6H_4.CO)_2.NH$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Salicylsäureamid im Salzsäurestrome. $2C_7H_5O_2.NH_2 = (C_7H_5O_2)_2NH + NH_3$ (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 289). — Gelblichweiße, asbestähnliche Nadeln. Schmilzt bei 197—199° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien; schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_{14}H_{10}NO_4$. Gelb, krystallinisch. — $2(C_{14}H_{11}NO_4).HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Disalicylamid. — Glänzende Nadeln. Verliert sehr leicht die Salzsäure.

Salicylsäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, Anilin und PCl_3 (WANSTRAT, *B.* 6, 336). — *Darstellung.* Man erwärmt 50 Thle. Salicylsäure mit 34 Thln. Anilin und giebt allmählich 20 g PCl_3 hinzu. Entweicht keine Salzsäure mehr, so wäscht man das Produkt mit heißem Wasser, löst es in wenig verdünnter Natron-

lauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisirt (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Kleine Prismen (aus schwachem Alkohol) oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 134—135° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in CS_2, sehr schwer in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien sehr langsam in Anilin und Salicylsäure gespalten. Liefert beim Nitriren hauptsächlich Nitrosalicylanilid. — $K.C_{13}H_{10}NO_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisrt aus dieser Lösung, auf Zusatz von Aether, in Prismen (KUPFERBERG). — $Tl.C_{13}H_{10}NO_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Salicylsäure-o-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, o-Nitranilin und PCl_3 (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Tafeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und Natronlauge. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Geht durch Reduktion in eine Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2O$ über.

Salicylsäure-m-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, m-Nitranilin und PCl_3 (WANSTRAT). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-m-Phenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt. Dasselbe schmilzt bei 143° (BELL, *J.* 1875, 746).

Salicylsäure-p-Nitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4$. *Bildung.* Aus p-Nitranilin, Salicylsäure und PCl_3 (BELL, *J.* 1875, 747). — Braune Tafeln. Schmelzp.: 229—230°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-p-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei 158° schmelzenden Nadeln.

Salicylsäure-p-Toluid $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_7H_7)$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (WANSTRAT).

Salicylthiocarbimid $C_8H_5NSO_2 = C_7H_5O_2.N.CS$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanblei mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$ (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 304). — Brauner Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in COS und Salicylamid. Verbindet sich mit Ammoniak und Anilin.

Salicylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO_2 = (C_7H_5O_2)HN.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicyl-Thiocarbimid und wässrigem Ammoniak (MIQUEL). — Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 182°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol.

Phenylsalicylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = (OH.C_6H_4.CO)NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylthiocarbimid und Anilin (MIQUEL). — Schmelzp.: 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Benzoësalicylamid $C_{14}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Chlorbenzoyl auf 180°, oder durch Schmelzen von Salicylamid mit Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 502).— Nadeln. Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in Alkohol und in siedendem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Wird durch Alkalien und Erden sehr leicht in Benzoësäure und Salicylamid zerlegt (LIMPRICHT, *A.* 99, 249).

Gaultheriaöl und Benzamid. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_4O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Phenylbenzoat, bei 24—30stündigem Erhitzen von Benzamid mit Gaultheriaöl (GUARESCHI, *A.* 171, 143). Das Produkt wird nacheinander mit heifsem Wasser, verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Kleine, gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 254—256° (cor.). Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, reichlich in heifsem Chloroform, unlöslich in conc. Salzsäure und in wässeriger Kalilauge. Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in NH_3, Benzoësäure und Salicylsäure. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Benzamid mit Salicylsäureäthylester, aber nicht aus Benzamid und Salicylamid.

Cuminsalicylamid $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylamid und Chlorcuminyl $C_{10}H_{11}O.Cl$ (GERHARDT, CHIOZZA). — Schmelzp.: 200°.

Saliceïn des Dimethylanilins $C_{30}H_{30}N_2O_4$ (oder $C_{30}H_{28}N_2O_4$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$, unter Zusatz einer sehr kleinen Menge Zinkstaub (O. FISCHER, *B.* 10, 954). $2C_7H_5O_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{30}H_{30}N_2O_4 + 2HCl$. Das Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht, dann in einem Gemisch von Alkohol und conc. Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag (salzsaures Saliceïn) wird in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl + 2H_2O$. Dunkelgrüne Flocken. Fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich mit blaugrauer Farbe in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Färbt Seide sehr schön grün. Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in Salicylsäure und Dimethylanilin. — $(C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Blaugrüner Niederschlag. — $C_{30}H_{30}N_2O_4$.

$2HCl.PtCl_4$. Dunkelgelbgrüner Niederschlag. — Acetat $C_{30}H_{30}N_2O_4.C_2H_4O_2$. *Darstellung.* Das salzsaure Salz wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung sofort mit Essigsäure gefällt. — Hellblaugrüne Flocken. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in kleinen Nadeln, die an der Luft rasch verharzen.

Salicylursäure $C_9H_9NO_4$ = $OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Salicylursäure über (BERTAGNINI, *A.* 97, 249). — *Darstellung.* Der Harn wird auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand im Luftstrome auf 140—150°, um beigemengte Salicylsäure zu verflüchtigen. — Dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich von 170° an, unter Verflüchtigung von Saliclysäure. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Barytwasser, wird aber bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure in Glycin und Salicylsäure zerlegt. — Das Baryumsalz bildet wasserhaltige Prismen; es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser.

Salicylsäurenitril C_7H_5ON = $OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Salicylamid und P_2O_5 (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zerfällt durch kochende Kalilauge in NH_3 und Salicylsäure.

Polynitril $(C_7H_5NO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 98, 261). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp: 280—285° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslich in CS_2; löslich in 200 Thln. kochendem Terpentinöl. Sehr beständig. Zersetzt sich nicht bei 350°. Sublimirbar. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird nur durch schmelzendes Kali in NH_3 und Salicylsäure zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 o-Chlorbenzonitril $C_6H_4Cl.CN$ (HENRY, *B.* 2, 492).

Benzoësalicylnitril $C_{14}H_9NO_2$ = $C_7H_5O_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoësalicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 99, 250) oder von Polysalicylnitril mit Benzoylchlorid (HENRY, *B.* 2, 491). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. (H.). Löslich in 1100 Thln. Wasser, schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

o-Oxybenzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NSO$ = $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylsäureanilid mit Schwefel oder von o-Amidothiophenol mit Salicylaldehyd (HOFMANN, *B.* 13, 1237). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Natronlauge. Verbindet sich mit HCl, die Verbindung wird aber schon durch Wasser zerlegt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Amidothiophenol und Salicylsäure.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

(a)-m-Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ = $OH.C_6H_3Cl.CO_2H(CO_2H : OH : Cl = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Salicylsäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 174). Aus (a-)m-Chlor-o-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor (SCHMITT, *J.* 1864, 385; BEILSTEIN, *B.* 8, 816). Beim Erwärmen von p-Chlorphenol mit Aetzkali, CCl_4 und Alkohol auf 140°. $C_6H_5ClO + CCl_4 + 5KOH = C_7H_4ClO_3.K + 4KCl + 3H_2O$ (HASSE, *B.* 10, 2190). — Kleine Nadeln(aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 167,5° (BEILSTEIN; HASSE); 172° (HÜBNER, BRENKEN; SMITH, *B.* 11, 1227). Löslich in 1100 Thln. Wasser von 20° und in 80 Thln. Wasser von 100° (HASSE). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $OH.C_6H_3Cl.COCl$ (BEILSTEIN).

Salze: SMITH. — $Li.C_7H_4ClO_3 + 2H_2O$. — Na.Ā. — K.Ā. — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Blättchen (BEILSTEIN). — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BEILSTEIN; HÜBNER, BRENKEN; HASSE). — $Pb.Ā_2$. Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser,wenig löslich in heifsem (H., Br.). — $Cu.Ā_2$. Graugrüner, amorpher Niederschlag (H., Br.). — Ag.Ā. Niederschlag, unlöslich im kaltem Wasser. Schwärzt sich am Licht.

Methylester $C_8H_7ClO_3$ = $C_7H_4ClO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 48°. Ziemlich löslich in Alkohol (SMITH).

Aethylester $C_9H_9ClO_3$ = $C_7H_4ClO_3.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 110° (SMITH).

Acetchlorsalicylanhydrid $C_9H_7ClO_4$ = $OH.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol (SMITH).

Amid $C_7H_6ClNO_2$ = $OH.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 222—223°. Leicht löslich in Alkohol (SMITH).

Dichlorsalicylsäure $C_7H_4Cl_2O_3$ = $OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H(CO_2H : OH : Cl : Cl = 1:2:3:5)$

(?). *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (3—4 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 429). Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in eine essigsaure Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (SMITH *B.* 11, 1225). — Kleine Säulen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 214°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (Unterschied von Monochlorsalicylsäure); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Salze und Derivate: SMITH. — $Na.C_7H_3Cl_2O_3$. — K.Ā. — Mg.$\bar{A}_2$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Lange Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem. — Pb.$\bar{A}_2$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_8H_6Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 142°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 47°.

Isobutylester $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_4H_9$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 188°.

Amid $C_7H_5Cl_2NO_2 = C_7H_3Cl_2O_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkohol.

Bromsalicylsäuren $C_7H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.CO_2H$ (HÜBNER, HEINZERLING, *Z.* 1871, 709). 1. (v-)m-Bromsalicylsäure (CO_2H : OH : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Durch Behandeln von α-Amido-m-Brombenzoësäure mit salpetriger Säure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Sehr löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothblaue Färbung. — $Pb(C_7H_4BrO_3)_2$. Niederschlag.

2. (a-)m-Bromsalicylsäure (CO_2H : OH : Br = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PBr_5 (HENRY, *B.* 2, 275). Beim Eintragen von Salicylsäure in eine kalte Schwefelkohlenstofflösung von Brom (HÜBNER, HEINZERLING). Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure und salpetriger Säure (H., H.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln (H., H.) — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag, schwer löslich in heißem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Nadeln (H., H.). — Cu.$\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_8H_7BrO_3 = C_7H_4BrO_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von PBr_3 auf Gaultheriaöl (HENRY). — Schmelzp.: 36—38°; Siedep.: 265—266°.

Anhydrid $C_7H_3BrO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Bromsalicylsäure, bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylsäure (HENRY). — Amorph, unlöslich in Soda. Löst sich in warmer Kalilauge, dabei in Bromsalicylsäure übergehend.

Dibromsalicylsäuren $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (Vrgl. CAHOURS, *A.* 52, 338). 1. Säure aus Salicylsäure und Brom. Nadeln. Schmelzp.: 219°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707).

2. Säure aus o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°). *Bildung* Die o-Dibrombenzoësäure wird nitrirt und in der entstandenen Dibromnitrobenzoësäure die Nitrogruppe gegen OH ausgetauscht (SMITH, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3. Säure aus β-Nitro-m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombenzoësäure und Tribrombenzoësäure, wenn in der β-Nitro-m-Brombenzoësäure die Nitrogruppe gegen Brom ausgetauscht wird (HÜBNER, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 221°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Tribromsalicylsäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Salicylsäure mit Brom an der Sonne (CAHOURS). — Wurde nicht frei von Dibromsalicylsäure erhalten. Zerfällt beim Erhitzen mit BaO in CO_2 und Tribromphenol (?).

(a-)m-Jodsalicylsäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$($CO_2H$: OH : J = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 302). Aus (a-)m-Nitrosalicylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Jod (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 368; HÜBNER, *B.* 12, 1347). — Nadeln. Schmelzp.: 196° (G.); 193,5° (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 749). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und Jodphenol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4JO_3 + H_2O$. — Mg.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Sehr lösliche Prismen. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Sehr lösliche Blättchen. — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Gelblicher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9JO_3 = C_7H_4JO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 70—71°. Nicht destillirbar (SCHMITT, *J.* 1864, 385).

Durch Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Jodsäure erhielten LIECHTI (*A. Spl.* 7, 136) und (DEMOLE *B.* 7, 1437) eine bei 183° zchmelzende Jodsalicylsäure. —

Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln, löst sich in 893 Thln. Wasser von 20° und in 104 Thln. siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie färbt sich mit Eisenchlorid violett. Ihre Salze wurden von LIECHTI untersucht. — $NH_4.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. — $Na.\bar{A}$. Schuppen. Löslich in 13 Thln. Wasser von 20°. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schuppen, löslich in 78 Thln. Wasser von 20°. — $Ba.C_7H_3JO_3 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser.

Die Differenz der Schmelzpunkte beider Jodsalicylsäuren (196° für die mit Jod und Kalilauge bereitete, — 183° für die mit Jod und Jodsäure bereitete Säure) ist eine erhebliche und erklärt sich durch die Thatsache, dass beim Jodiren von Salicylsäure zwei Jodsalicylsäuren entstehen (H. FISCHER, *A.* 180, 346).

Dijodsalicylsäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 304) oder mit Jod und Jodsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 141; DEMOLE, *B.* 7, 1439). — *Darstellung.* Man löst Salicylsäure in Alkohol (von 90 %) und trägt allmählich (4 At.) Jod und Quecksilberoxyd ein (WESELSKY, *A*, 174, 103). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230° (D.). Löslich in 1428 Thln. Wasser bei 15° und in 656 Thln. kochendem Wasser (LIECHTI). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Salze sind meist schwer löslich; das Natriumsalz ist in Wasser viel weniger löslich als monojodsalicylsaures Natrium (Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxysalicylsäure und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE).

Salze: LIECHTI. — $NH_4.C_7H_3J_2O_3 + ^1/_2H_2O$. Löslich in 316 Thln. Wasser von 20°. — $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Lange, platte Nadeln. Löslich in 49,6 Thln. Wasser bei 20°. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Löslich in 180,7 Thln. Wasser von 20°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 1160 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 1350 Thln. Wasser von 18°; — $Ba.C_7H_2J_2O_3 + ^1/_2H_2O$. Kleine Tafeln. Aeußerst wenig löslich in Wasser.

Trijodsalicylsäure $C_7H_3J_3O_3 = OH.C_6HJ_3.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Mono- und Dijodsalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge. Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Salicylsäure entsteht keine Trijodsalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 104). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien in CO_2 und Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ zerlegt. — Das Natriumsalz ist viel schwerer löslich als das Natriumsalz der Mono- oder Dijodsalicylsäure.

Nitrosalicylsäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit wenig Salpetersäure entstehen 2 isomere m-Nitrosalicylsäuren und daneben etwas Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure (HÜBNER, *A.* 195, 6). Aeltere Arbeiten über Nitrosalicylsäure: BUFF, *Berz. Jahresb.* 8, 281; 9, 246; DUMAS, *Berz. Jahresb.* 22, 407; GERHARDT, *A.* 45, 26; MARCHAND, *A.* 48, 333; MAJOR, *J.* 1854, 628; PIRIA, *J.* 1855, 488 u. *A.* 97, 254; STRECKER, *A.* 105, 299; WERTHER, *J.* 1859, 309.

1. (a-)m-Nitrosalicylsäure ($CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER; SCHIFF, *A.* 198, 258). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2188). Beim Kochen von (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (Schmelzp.: 263°) mit Kalilauge. $C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + H_2O = NH_3 + C_7H_7(NO_2)(OH)O_2$ (GRIESS, *B.* 11, 1730). — *Darstellung.* Man löst 100 Thle. Salicylsäure in 800 Thln. Eisessig und setzt zur kalten Lösung allmählich 50 Thle. möglichst farblose Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Mischung wird mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt, stark abgekühlt und nach 2—4 Stunden abfiltrirt. Der Niederschlag zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, liefert reine (a-)Säure. Die Mutterlaugen werden mit der gerade nöthigen Menge Baryumcarbonat gekocht und das zunächst sich abscheidende Salz der (ν-)m-Nitrosalicylsäure durch Umkrystallisiren gereinigt. — Leitet man die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln, in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig, so bildet sich fast ausschließlich (a-)Säure (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (HÜBNER). 1 Thl. löst sich in 1475 Thln. Wasser bei 15,2° (SCHIFF), viel leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,176 Thle. Säure (HASSE). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Pikrinsäure über. Beim Erhitzen des Diäthyläthers $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht das Amid der (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und p-Nitrophenol.

Salze und Derivate: HÜBNER. — $NH_4.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$ (bei 140°). — $Mg.C_7H_3NO_5 + 4H_2O$. Citronengelbe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2 + 5^1/_2H_2O$. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 4H_2O$. Kleine gelbe Nadelbüschel (HÜBNER, *A.* 210, 344; GRIESS).

Sehr leicht löslich in Wasser; — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe, platte Krystallblätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4NO_5)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kleine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

TASSINARI (*J.* 1855, 487) stellte folgende Salze dar: $Ca.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe Warzen; etwas löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. — $Pb.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Kleine, goldgelbe Krystalle.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Sehr feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrosalicylmethyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylmethyläthersäure in rauchende Salpetersäure (KRAUT, *A.* 150, 6; SALKOWSKI, *A.* 173. 41). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Röthet nicht Eisenchlorid.

Nitrososalicyläthyläthersäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Salicyläthylätheraldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$ mit conc. Salpetersäure (PERKIN, *A.* 145, 311). Durch Abdampfen von Salicyläthyläthersäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrosalicylsäuremethylester mit Jodäthyl und Aetzkali (KRAUT, *A.* 150, 4). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 161,2° (K.), 163° (P.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (K.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man fällt eine mit (2 Mol.) Natron versetzte Lösung von Nitrosalicylsäure mit $AgNO_3$ und behandelt den Niederschlag mit Jodäthyl (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 98°.

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (HÜBNER, *A.* 195, 15). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blutroth. Zerlegt Carbonate. — $K.C_7H_5N_2O_4 + H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Nitriren von Salicylanilid (MENSCHING, *A.* 210, 343). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 5 g Salicylanilid, mit Eisessig zum dicken Brei angerührt, in ein Gemisch von 6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) und 4 Eisessig bei 8° ein. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Natron gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man krystallisirt den Niederschlag dreimal aus Alkohol und dann aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.; 224°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Steinöl. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

2. (v-)m-Nitrosalicylsäure $C_7H_5NO_5 + H_2O(CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 31), namentlich mit sehr starker und sehr kalter Salpetersäure (SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2187). — *Darstellung.* Man trägt in ein auf 6° abgekühltes Gemisch von 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 10—12 g Eisessig, in kleinen Mengen, 10 g Salicylsäure ein. Das Gemisch giefst man in 250 ccm kalten Wassers und trennt die beiden gefällten Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. In dem essigsauren Filtrate bleibt etwas (v-)Säure gelöst (HÜBNER). — Lange Nadeln. 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich in 770 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schmilzt bei 125°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 144° (HÜBNER). Giebt mit Eisenchlorid dieselbe blutrothe Färbung wie die (a-)Säure. Beim Austausch der Hydroxylgruppe gegen NH_2 (Einwirkung von NH_3 auf den Diäthyläther) entsteht (v)-m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und o-Nitrophenol.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$. — $Mg.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Glänzende gelbe Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2$ (bei 150°). — $Ba(C_7H_4NO_5)_2$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem (Unterschied vom Baryumsalze der a-Säure). — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1^1/_2H_2O$. Blutrothe Nadeln; kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_7H_3NO_5$. Gelber Niederschlag; fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kurze, farblose Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. Grofse Tafeln, wenig löslich in kaltem

Alkohol (HÜBNER). — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Gelbrothe Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Ag$. Orangerother Niederschlag.

Nitrosalicyläthyläthersäure-Aethtyleser $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).C_2O_2.C_2H_5$. Dickflüssiges Oel (H.).

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (HÜBNER). Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH) + 2H_2O$. Tiefgelber Niederschlag.

Dinitrosalicylsäure $C_7H_4N_2O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H + H_2O(CO_2H:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$ *Bildung.* Beim Nitriren von (a-) oder (v-)m-Nitrosalicylsäure entsteht nur eine m-Dinitrosalicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 45). — *Darstellung.* Man trägt 10 g Salicylsäure nach und nach in 70 g eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, gießt die Lösung in 300 ccm Eiswasser und filtrirt nach 24—30 Stunden ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst (nicht gewaschen), gewogen und durch Kochen mit der theoretischen Menge $BaCO_3$ in das Baryumsalz übergeführt. — Aus α- oder β-Nitrosalicylsäure erhält man die Dinitrosalicylsäure durch Auflösen von 1 Thl. Mononitrosäure in 5 Thln. kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Wasser (HÜBNER). — Dicke, glänzende Tafeln; bei raschem Krystallisiren entstehen feine Nadeln. Schmelzp.: 173°; die geschmolzene und erstarrte Nitrosalicylsäure schmilzt, bei erneutem Erhitzen, bei 157—158° (HÜBNER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem, ziemlich schwer in wässriger Salz- oder Schwefelsäure. Ungemein löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Säure färben sich mit Eisenchlorid dunkelblutroth. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und (gewöhnliches) m-Dinitrophenol (HÜBNER, *B.* 12, 1345). Bei partieller Reduktion entsteht Nitroamidosalicylsäure ($CO_2H:OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3:5$).

Salze: CAHOURS, *A.* 69, 230; STENHOUSE, *A.* 78, 8; HÜBNER. — Ester: SALKOWSKI, *A.* 173, 43. — $NH_4.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $Na.C_7H_3N_2O_7$ (St.). — $K.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Krystalle; schwer löslich in kochendem Wasser (C.; H.). — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + H_2O$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol (C.; H.). — $Ca.C_7H_2N_2O_7 + 1^1/_2H_2O$ (?). Kleine Nadeln (H.). — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2$. Kleine Körner (St.); — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Dinitrosalicylsäure mit (1 Mol.) Baryumcarbonat oder Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$. — Kleine gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (H.). — $Pb.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag; sehr wenig löslich in kochendem Wasser (H.). — $Ag.C_7H_3N_2O_7$ (C.).

Methylester $C_8H_6N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Gaultheriaöl in Salpeterschwefelsäure (CAHOURS). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 124—125° (C.); 127—128° (SALKOWSKI). Unlöslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in kochendem Alkohol. — $NH_4.C_8H_5N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Esters in Ammoniak (CAHOURS). — Gelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Giebt mit $AgNO_3$ einen gelben, pulverigen Niederschlag $Ag.C_8H_5N_2O_7$.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure oder beim Behandeln von Dinitrosalicylsäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (SALKOWSKI; HÜBNER). — $NH_4.C_9H_7N_2O_7$. Lange, goldglänzende Nadeln (SALKOWSKI). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit der berechneten Menge Ag_2O oder Ag_2CO_3 und Wasser (SALKOWSKI). — Orangefarbene, feine Nadeln oder gelbe Kügelchen.

Methyläthersäuremethylester $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$ und Jodmethyl (SALKOWSKI). — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 69°. Zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak in Holzgeist und Dinitro-o-Amidobenzoësäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Jodmethyl (SALKOWSKI). — Große, dünne, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 47°. Zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak in Alkohol und Dinitro-o-Amidobenzoësäure.

Aethyläthersäuremethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dinitrosalicylsäuremethylesters mit Jodäthyl (SALKOWSKI). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 80°.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ uud Jodäthyl (SALKOWSKI). — Flache Prismen. Schmelzp.: 49°.

Chlornitrosalicylsäure $C_7H_4ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Ent-

steht, neben Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°), beim Behandeln von (a-)m-Chlorsalicylsäure mit rauchender Salpetersäure. Man bindet das rohe Reaktionsprodukt an Kali und erhält, beim Concentriren, zunächst eine Krystallisation des Chlordinitrophenolsalzes (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 34). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_7H_3ClNO_5$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3ClNO_5)_2$. Schwer lösliche, orangerothe Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 89°. (S., P.).

Amid $C_7H_5ClNO_4 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak (S., P.). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.C_7H_4ClN_2O_4$. Röthlichgelbe Nadeln (SMITH, *B.* 11, 1227). — $Ba(C_7H_4ClN_2O_4)_2$. Kurze, blutrothe Nadeln; sehr wenig löslich in heißem Wasser (SMITH).

Chlordinitrosalicylsäure $C_7H_3ClN_2O_7 = OH.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chlorsalicylsäure in rauchender Salpetersäure (HASSE, *B.* 10, 2191). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 78°.

Bromnitrosalicylsäureamid $C_7H_5BrN_2O_4 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Bromsalicylsäureamid (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707). — Starke Säure.

Jodnitrosalicylsäuren $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus (a-)m-Nitrosalicylsäure. *Bildung.* Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Nitrosalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 108). — Feine, gelbe Nadeln. — $K.C_7H_3JNO_5 + 2H_2O$. Orangegelbe Warzen. — $K_2.C_7H_2JNO_5 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln; in Wasser etwas leichter löslich als das Monokaliumsalz. — $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 6H_2O$. Mennigrothe Nadeln.

2. Säure aus (a-)m-Jodsalicylsäure. *Bildung.* Durch Nitriren von Jodsalicylsäure (Schmelzp.: 196°) (HÜBNER, *B.* 12, 1347). — Schmelzp.: 204°.

Amidosalicylsäuren $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. 1. (a-)m-Amidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* 130, 243). — *Darstellung.* Man kocht 30 g Nitrosalicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung. Dann verdünnt man mit Wasser, kühlt stark und filtrirt (von der Acetylamidosalicylsäure, Zinn u. s. w. ab) und fällt das Filtrat mit H_2S. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird mit HCl versetzt und, unter fortwährendem Einleiten von H_2S, verdunstet (HÜBNER, *A.* 195, 18; SCHMITT, *J.* 1864, 383). — Atlasglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser. Die heiße, wässrige Lösung scheidet an der Luft bald ein braunes, amorphes Zersetzungsprodukt ab. Eisenchlorid färbt die Lösung anfangs intensiv kirschroth, dann bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und p-Amidophenol (SCHMITT, *J.* 1864, 423). Die Salze sind im trockenen Zustande beständig, in Lösung aber sehr leicht zersetzbar. Die Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind meist schwer löslich.

Salze: SCHMITT; HÜBNER. — $C_7H_7NO_3.HCl$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. — $C_7H_7NO_3.HCl.SnCl_2$ (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — $C_7H_7NO_3.HJ$ (S.), — $(C_7H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (S.); wenig löslich in kaltem Wasser (H.). — $Mg(C_7H_6NO_3)_2 + 8H_2O$ (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht leicht löslich (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln (H.).

Acetamidosalicylsäure $C_9H_9NO_4 + {}^1/_2H_2O = OH.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Entsteht bei der Reduktion von Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 218°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure.

Trimethylamidosalicylsäure $C_{10}H_{13}NO_3 + 4H_2O = (OH).C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)_3}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidosalicylsäure mit Jodmethyl und Kalilauge (GRIESS, *B.* 12, 2307). — Zolllange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wandelt sich beim Schmelzen in den isomeren Dimethylamidosalicylsäuremethylester um. Wird von Eisenchlorid stark rothviolett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. Spießige Blättchen. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Kleine, gelbe, in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen. — $C_{10}H_{13}NO_3.HJ + H_2O$. Kurze, dicke Prismen; leicht löslich in heißem Wasser.

Dimethylamidosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen der isomeren Trimethylamidosalicylsäure (GRIESS). — Gelbliche, rhombische Prismen. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Holzgeist und Dimethylamidosalicylsäure, die in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen, Nadeln anschießt.

2. (v-)m-Amidosalicylsäure ($CO_2H:OH:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von (v-)m-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER, *A.* 195, 17). — $C_7H_7NO_3.HCl + H_2O$. Nadeln. Löst sich in Wasser, leichter als in Salzsäure. Zerlegt sich bei 150°.

Benzoylamidosalicylsäure. *Bildung.* Aus Amidosalicylsäure und Benzoylchlorid bei 190° (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 189°.

Beide Amidosalicylsäuren verbinden sich mit **Furfurol.** Man erhält kleine rothe Nadeln, die sich mit rother Farbe in Alkohol lösen (SCHIFF, *A.* 201, 367).

Diamidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H(CO_2H:OH:NH_2:NH_2 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Versetzen von Dinitrosalicylsäuremethylester mit Jodphosphor und etwas Wasser (SAYTZEW, *A.* 133, 321). — Kleine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem; fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Giebt mit Eisenchlorid erst eine braunrothe Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — $C_7H_8N_2O_3.2HCl$. Quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Die Lösungen bräunen sich sehr bald beim Stehen. — $C_7H_8N_2O_3.2HJ + 1^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8N_2O_3.H_2SO_4 + H_2O$. Quadratische Prismen; schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Uramidosalicylsäure $C_8H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Amidosalicylsäure in geschmolzenen Harnstoff. $C_7H_7NO_3 + CH_4N_2O = C_8H_8N_2O_4 + NH_3$ (GRIESS, *B.* 2, 47). — Kleine Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

Carboxamidosalicylsäure $C_{15}H_{12}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramidosalicylsäure auf 200°. $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CO(NH_2)_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Nitroamidosalicylsäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H(CO_2H:OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Bei partieller Reduktion von Dinitrosalicylsäure (BABCOCK, *B.* 12, 1345). — Krystalle. Schmelzp.: 220°. Wird in dieser Säure die Amidogruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht, so resultirt (a-)m-Nitrosalicylsäure.

Diazosalicylsäure $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3\langle{N \atop CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salzsaurer Amidosalicylsäure (SCHMITT, *J.* 1864, 384; vrgl. GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — Feine Nadeln. Lässt sich aus heißem Alkohol umkrystallisiren, zerfällt aber bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von Salicylsäure. Löst sich in Salzsäure, HBr, HNO_3, indem Verbindungen mit diesen Säuren entstehen. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht aber sofort Jodsalicylsäure. Geht beim Erhitzen mit Mercaptan auf 170° in Salicylsäure über. $C_7H_4N_2O_3 + 2C_2H_5(SH) = C_7H_6O_3 + N_2 + (C_2H_5)_2S_2$ (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 193). — $C_7H_4N_2O_3.HCl + H_2O$. Lange Prismen; wird durch Wasser unter Rücklassung von Diazosalicylsäure zerlegt. — $(C_7H_4N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch; durch Wasser zersetzbar.

Azobenzolsalicylsäure $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von (1 Mol.) Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (STEBBINS, *B.* 13, 716). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure $(HSO_3).C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich schwer in Wasser und leicht in Alkohol löst. Vermuthlich ist mit dieser Sulfonsäure identisch die

Salicyl-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{10}N_2SO_6 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylsäure in eine Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2.SO_3$ in Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. — $Ba(C_{13}H_9N_2SO_6)_2$. Eine heiße, wässrige Lösung der freien Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Kochen in unregelmässig sechsseitige Blättchen verwandelt. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Azonaphtalinsalicylsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H:OH:N_2 = 1:2:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben einem braunen, in Wasser unlöslichen Zersetzungsprodukte des Diazonaphtalins, beim Eintragen einer Lösung von Diazonaphtalinchlorid in eine Lösung von Natriumsalicylat (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 747). Das gebildete azosalicylsaure Salz wird aus der Lösung durch NaCl ausgefällt. — Die freie Säure wird aus dem Natriumsalz durch HCl gefällt. Sie krystallisirt aus kochendem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure in Naphtylamin und (a-)m-Amidosalicylsäure. — $Na.C_{17}H_{11}N_2O_3$. Krystalle, löslich in 1420 Thln. kalten und in 644 Thln. kochenden Wassers.

Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = OH.C_6H_4.CO.SH$. *Bildung.* Aus Salicylsäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ und KHS (CARIUS, *A.* 129, 11). — Bräunlichgelbe, amorphe, durchscheinende Masse. Unlöslich in Wasser. Die Salze sind amorph. — Das Baryumsalz $Ba(C_7H_5O_2S)_2$ wird durch Fällen einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat erhalten.

Salicylschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = SO_4H.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* In eine Lösung von 10 Thln. Salicylsäure und 8 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser werden, unter schwachem Erwärmen, allmählich 17 Thle. Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ eingetragen. Nach 1 Stunde versetzt man das Gemenge mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 90 %) und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether (BAUMANN, *B.* 11, 1914). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Spieße. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird durch Säuren (sogar verdünnte Essigsäure) äußerst leicht zersetzt in Salicylsäure und Sulfat. Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 150°, wohl aber bei 180—190° in Kaliumsulfat und Salicylanhydride. $K_2.C_7H_4SO_6 = K_2SO_4 + C_7H_4O_2$.

Salicylsulfonsäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Salicylsäure mit Schwefelsäureanhydrid (MENDIUS, *A.* 103, 45). Entsteht auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl (REMSEN, *A.* 179, 107). — Krystallirt, beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung, in langen, dünnen Nadeln. Schmelzp.: 120°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig; bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure unverändert. Giebt beim Kochen mit Königswasser Chloranil. Zerfällt in höherer Temperatur in Salicylsäure, Phenol u. s. w. Erzeugt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden nur Salicylsäure und Phenol erhalten (REMSEN).

Salze: MENDIUS. — $Na.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen; — $Na_2.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Irreguläre, sechsseitige Prismen. — $K.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln; leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; — $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$. Aeußerst löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol; — $K_2.C_7H_4SO_6.K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. — $KNa.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. — $Mg.C_7H_4SO_6$ $3H_2O$. — $Ca.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_6)_2 + 4H_2O$. Sechsseitige Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_6$. Warzen; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_7H_4SO_6$. Aeußerst leicht löslich in Wasser; — $Cu.C_7H_4SO_6.Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_6 = C_7H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (MENDIUS). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Isosalicylsulfonsäure (?). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl erhielt REMSEN (*A.* 179, 107) eine mit der Säure von MENDIUS identische Salicylsulfonsäure als Hauptprodukt. Die Säure, an Kali gebunden, gab das Salz $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$; aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisirten aber große Prismen $K_2.C_7H_4SO_6 + 1^1/_2H_2O$ vielleicht das Salz einer isomeren Säure. Mit Kali geschmolzen liefert dieses Salz Salicylsäure und Phenol, ganz wie das Salz der MENDIUS'schen Säure.

Nitrosalicylsulfonsäure $C_7H_5NSO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (a-)m-Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT, *B.* 10, 1701). — $Ba_3(C_7H_2SO_8)_2 + 12H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln.

Amidosalicylsulfonsäuren. 1. $C_7H_7NSO_6 + H_2O = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosalicylsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (MANDT). — Farblose Nadeln.

2. $C_7H_7NSO_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (a-)m-Amidosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT). — Farblose Nadeln. — $Ca(C_7H_6SO_6)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen.

2. m-Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (GERLAND, *A.* 91, 189). Beim Schmelzen von m-Benzoësulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 148, 33; vrgl. REMSEN, *Z.* 1871, 81 u. 199), m-Chlorbenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222) oder m-Kresol (BARTH, *A.* 154, 361) mit Aetzkali. — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. benzoësulfonsaures Kalium mit $2^1/_2$ Thln. Aetzkali und etwas Wasser in einer Silberschale, übersättigt die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zweckmäßig unter Zusatz von Thierkohle. Spuren beigemengter Benzoësäure entfernt man durch CS_2 (BARTH, *A.* 148, 34). — Krystallisirt aus Wasser in, zu kleinen Warzen vereinigten, Nadeln. Schmelzp.: 200° (Fischer, *A.* 127, 148); destillirt unzersetzt. Schmeckt süß. 1 Thl. Säure löst sich in 265 Thln. Wasser von 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 108,2 Thln.

Wasser von 18° (FITTICA, *B.* 11, 1208); leicht löslich in heißem Wasser. Spec. Gew. = 1,473 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Wird, in saurer Lösung, von Natriumamalgam in m-Oxybenzylalkohol $OH.C_6H_4.CH_2.OH$ übergeführt (Unterschied der m-Oxybenzoësäure von der o- und p-Säure). Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit conc. Schwefelsäure entstehen 3 Isomere des Alizarins $C_{14}H_8O_4$ (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 11, 1176). Die Alkalisalze der m-Oxybenzoësäure zersetzen sich nur in sehr hoher Temperatur unter Abgabe von sehr wenig Phenol; eine Umwandlung der m-Oxybenzoësäure in eine isomere Säure findet dabei nicht statt. Die zweibasischen Alkalisalze ($C_7H_4O_3.Me_2$) liefern, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, keine mehrbasischen Säuren (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 433). m-Oxybenzoësäure, mit 8—10 Thln. Aetznatron erhitzt, wird erst bei 300° angegriffen, dabei entsteht wenig Phenol (BARTH, *B.* 12, 1257). Das Anilinsalz zerfällt, in der Hitze, in Anilin, Oxybenzoësäure und wenig Oxybenzoësäureanilid. Das Methylaminsalz zerfällt in Methylamin und Oxybenzoësäure; das Teträthyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin; das Triäthylphenyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

Salze: BARTH, *A.* 148, 35. — $NH_4.C_7H_5O_3$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Im Wasser ziemlich leicht löslich (DEMBEY, *A.* 148, 223). — $Ba(C_7H_5O_3)_2$. Gummiartig. — $Cd(C_7H_5O_3)_2$. Warzen oder Nadeln. — $Tl.C_7H_5O_3$. Prismen; leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem; — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das einbasische Salz (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 434). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünliche Nadeln.

Oxybenzoëmethyläthersäure (Methoxylbenzoësäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Mol.) Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) KOH und (2 Mol.) Jodmethyl auf 140° entsteht Oxybenzoëmethyläthersäuremethylester, welcher beim Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und Methoxylbenzoësäure zerfällt (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 352). m-Kresol-methyläther $CH_3O.C_6H_4.CH_3$ wird von Chamäleonlösung zu Methoxylbenzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 887). Aus Bromphenolmethyläther $Br.C_6H_4.OCH_3$ mit Kohlensäure und Natrium (KÖRNER, *J.* 1867, 414). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95° (GR., SCH.); 106—107° (O., PF.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (GR., SCH.); hält $4H_2O$ (O., PF.).

Oxybenzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 351). Aus dem Monokaliumsalz und Jodäthyl bei 130° (K. HEINTZ, *A.* 153, 337). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 282° (H.). Gesteht beim Uebergießen mit conc. Natronlauge zu einem Krystallbrei des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzes $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

Oxybenzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Jodäthyl auf 140° (HEINTZ, *A.* 153, 331). Beim Behandeln von m-Diazobenzoësulfat $(SO_4H)N_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Alkohol (FITTICA, B. 11, 1209). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kugelige Krystallaggregate. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_7H_4O_3(C_2H_5)_2$. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,0875 bei 0°; 1,0725 bei 20° (H.)

Oxybenzoësäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salpetersaurem Diazobenzamid $NO_3.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$ mit Wasser (GRIESS, *Z.* 1866, 1). Aus Oxybenzoësäureäthylester und conc. Ammoniak (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 290). — Dünne Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 167° (SCH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol oder Aether, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Schmeckt bitter.

Oxybenzoësäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Darstellung.* Man schmilzt 50 Thle. Oxybenzoësäure mit 34 Thln. Anilin zusammen und gießt auf das erkaltete Gemisch allmählich 20 g PCl_3. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Chloroform und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Sehr beständig; zerfällt nicht beim Kochen mit Alkalien, sondern erst beim Schmelzen damit.

Oxyhippursäure $OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ — s. S. 1155.

Oxybenzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem Diazobenzonitril $HSO_4.N_2.C_6H_4.CN$ mit Wasser (GRIESS, *B.* 8, 859). Beim Er-

hitzen von m-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° (aus o- und p-Oxybenzoësäure entsteht auf diese Weise kein Nitril); eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 221). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Wasser. Schmeckt intensiv süßs und zugleich stark beißend. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in NH_3 und Oxybenzoësäure.

Jodoxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 105). — Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrooxybenzoësäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxybenzoësäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (GERLAND, *A.* 91, 192). — Rhombische Krystalle. Diese Säure muss mit einer der nachfolgenden identisch sein, da theoretisch nur 4 isomere Nitrooxybenzoësäuren möglich sind. — $K.C_7H_4NO_5$. Goldgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Nitril $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von Oxybenzonitril in rauchender Salpetersäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 227). — Krystalle. Schmelzp.: 182—183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelroth. Verbindet sich mit Basen zu leicht löslichen Salzen.

2. (a-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O(CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:6)$. *Bildung.* Beim Kochen von (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1733). — Honiggelbe Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Schmelzp. 169°. Schmeckt schwach sauer. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 6H_2O$. Gelbrothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

3. (v-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O(CO_2H : NO_2 : OH : 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Kochen von (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1734). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten, in Tafeln und Prismen, sonst in gelblichweißen, länglich vierseitigen Blättchen. Schmelzp.: 178°. Schmeckt intensiv süßs. In Wasser etwas schwerer löslich als (a-)o-Nitrooxybenzoësäure.

4. (s-)m-Nitrooxybenzoësäure $(CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:5)$. *Bildung.* Entsteht aus (s-)m-Nitro-m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen OH (GRUBE, *B.* 10, 1704). — Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Die Salze krystalliren meist schlecht.

5. p-Nitrooxybenzoësäure $(CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Durch Kochen von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). — Lange, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 230°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Gelbrothe, in Wasser fast unlösliche Blättchen.

Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3N_3O_9 = OH.C_6H(NO_2)_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoamidobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure (GRIESS, *A.* 117, 28). Beim Eintragen von m-Amidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 11). — Große, glasglänzende Krystalle (aus conc. Schwefelsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmeckt intensiv bitter. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. — $NH_4.C_7H_2N_3O_9$. Gelbe Säulen (GRIESS). — $Ba.C_7HN_3O_9 + 3H_2O$. Hochgelbe, dicke Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem und heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr explosiv (G.). — $Ag_2.C_7HN_3O_9$. Gelbe, kugelige Krystalle.

Eine Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)_3O_3 + H_2O$ entsteht, neben Tetranitroanthraflavon, durch halbstündiges Kochen von roher Anthraflavinsäure (Einwirkungsprodukt von verd. Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure) mit 30—40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Zusatz von Wasser wird fast alles Tetranitroanthraflavon ausgefällt, während die Trinitrooxybenzoësäure in Lösung bleibt (SCHARDINGER, *B.* 8, 1490). Zur Reinigung neutralisirt man die Säure mit $CuCO_3$ und wäscht das, aus der filtrirten und eingedampften Lösung auskrystallisirte, Kupfersalz mit absolutem Alkohol. — Tafeln und Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei 105°, hierbei zum Theil schon sublimirend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen. — $Ba.C_7HN_3O_9 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. Explodirt bei 299°. — $Cu.C_7HN_3O_9 + 5H_2O$. Lange, grüne Nadeln. Explodirt, bei raschem Erhitzen, bei 237°.

Jodnitrooxybenzoësäure $C_7H_4NJO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrooxybenzoësäure mit Jod und Quecksilber-

oxyd (WESELSKY, *A.* 174, 109). — Citronengelbe, kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ba(C_7H_3NJO_5)_2 + 6H_2O$. Dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln.

Oxybenzoëazobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Oxybenzoësäure und einer braunen amorphen Säure, wenn eine wässrige Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure einige Tage mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 106). $2C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_5 + 2HNO_3 + N_2$. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von m-Oxybenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure und Fällen der Lösung mit Salzsäure. $C_7H_5(N_2.SO_4H)O_2 + C_7H_6O_3 = C_{14}H_{10}N_2O_5 + H_2SO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 630). — Goldgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen. — $Ag_2.C_{14}H_8N_2O_5$. Gelber, schleimiger Niederschlag.

Oxybenzoëdiazobenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H).(N_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure mit Soda. $3C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{21}H_{14}N_4O_7 + 3HNO_3 + N_2$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 107). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoëazobenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure. $C_7H_5(N_2.SO_4H)O_2 + C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{21}H_{14}N_4O_7 + H_2SO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 630). — Braunrothe Körner oder kurze, dicke Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_4.C_{21}H_{10}N_4O_7$. Rothbrauner Niederschlag.

Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S = SH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoësulfonsäurechlorid $SO_2Cl.C_6H_4.COCl$ in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 793). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Die trockne Säure ist unzersetzt flüchtig. Geht im feuchten Zustande, an der Luft, sehr leicht in Dithiooxybenzoësäure über. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Fast weifser, krystallinischer Niederschlag. — $Hg(C_7H_5O_2S)_2$. Haarfeine, farblose Nadeln. — $Pb.C_7H_4O_2S + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_7H_5O_2S)Cu(OH)$. Grüner Niederschlag. — $Ag.C_7H_5O_2S$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag.

Dithiooxybenzoësäure $C_{14}H_{10}S_2O_4 = S(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von feuchter Thiooxybenzoësäure an der Luft oder schneller durch Versetzen einer wässrigen Thiooxybenzoësäurelösung mit Bromwasser (FRERICHS, *B.* 7, 794; HÜBNER, UPMANN, *Z.*, 1870, 294). Beim Zerlegen des Golddoppelsalzes von m-Diazobenzoësäure mit $H_2S.3C_7H_5(N_2.Cl)O_2 + 2H_2S = C_{14}H_{10}S_2O_4 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ 3HCl + 6N$ (GRIESS, *J. pr.* (2) 1, 102). — Nadeln. Schmelzp.: 242—244°. Kaum löslich in kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 2H_2O$ (H., U.). — $Ca.C_{14}H_8S_2O_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (H., U.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Farbloser, krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (F.). — $(Cu.OH)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Gelblichweifser Niederschlag.

Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrSO_2 = SH.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids der Brombenzoësulfonsäure (dargestellt aus Brombenzoësäure und SO_3) mit Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 795). — Blätter. Schmelzp.: 192—194°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrSO_2 + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Dibromdithiooxybenzoësäure $C_{14}H_8Br_2S_2O_4$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids der Brombenzoësulfonsäure mit Zinn und Salzsäure stellte ROETERS (*Z.*, 1871, 69; vrgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295) eine Bromthiooxybenzoësäure dar, deren hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass sie eine Dibromdithiooxybenzoësäure war. — Krystalle. Schmelzp.: 242—243°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch anhaltendes Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in eine Thiooxybenzoësäure über, die bei 206° schmilzt und sich sehr schwer in kochendem Wasser löst.

$Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_4$. Weifser Niederschlag, etwas löslich in kochendem Wasser. — $Zn.\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. In Wasser unlöslicher Niederschlag.

Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = SO_4H.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von oxybenzoësaurem Kalium mit Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* 11, 1915). Findet sich im Harn von Hunden und Menschen nach dem Einnehmen von Oxybenzoësäure (BAUMANN, HEITER, *H.* 1, 244). — *Darstellung.* Wie Salicylschwefelsäure (S. 1444). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit alkoholischem Kali in Oxybenzoësäure und Schwefelsäure.

Oxybenzoësulfonsäuren $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. 1. Säure aus Oxybenzoësäure. $C_7H_6SO_6 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Oxy-

benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (BARTH, *A.* 148, 38). — *Darstellung*: SENHOFER, *A.* 152, 102. — Zeisiggrüne Nadeln (aus Wasser). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Schmelzp.: 208°. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (BARTH) und eine andere Säure, die Krystallwasser enthält, bei 189° schmilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt (REMSEN, *Z.* 1871, 295). — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4^1/_2H_2O$. Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_5SO_6)_2 + 2H_6O$. Zerfließliche Krystallwarzen (S.). — $Pb_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorpher Niederschlag, den Bleiessig in einer Lösung der Säure hervorbringt (S.).

2. Isooxybenzoësulfonsäure. *Bildung*. Beim Auflösen von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure in warmem Vitriolöl. $SO_4H.N_2.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + N_2$ (GRIESS, *J.* 1864, 351). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch starke Salpetersäure in Schwefelsäure und Trinitrooxybenzoësäure zersetzt. — $Ba.C_7H_4SO_6$. Schwerlösliche Prismen.

Säure $C_{14}H_{10}SO_8$. Schwefelsaure m-Diazobenzoësäure zersetzt sich, beim Erhitzen für sich auf etwas über 100°, unter heftiger Gasentwickelung, in Schwefelsäure, Isooxybenzoësulfonsäure und die in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (GRIESS, *J.* 1864, 351).

Oxybenzoëdisulfonsäure $C_7H_6S_2O_9 = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *Bildung*. Oxybenzoëtrisulfonsäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat, in Schwefelsäure und Oxybenzoëdisulfonsäure. $OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + H_2O = H_2SO_4 + (OH).C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$ (KRETSCHY, *B.* 11, 862). Beim Erwärmen von Oxybenzonitril $OH.C_6H_4.CN$ mit rauchender Schwefelsäure auf 110° entsteht wahrscheinlich Oxybenzoëdisulfonsäure, neben Monosulfonsäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 229). — $Ba_3(C_7H_3S_2O_9)_2 + 8H_2O$. Schuppen (K.).

Oxybenzoëtrisulfonsäure $C_7H_8S_3O_{12} + 4H_2O = OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + 4H_2O$. *Darstellung*. Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 250° ein Gemenge von 10 g Oxybenzoësäure, 20 g Vitriolöl, 15 g P_2O_5 und 20 g SO_3. Den Röhreninhalt neutralisirt man mit Kalk, reinigt das Calciumsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser und fällt die Lösung deselben durch Bleiessig. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (KRETSCHY, *B.* 11, 858). — Honiggelber Syrup. Hält bei 100° noch $4H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv carminrothe Färbung. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali total verbrannt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Baryumcarbonat in $BaSO_4$ und das Baryumsalz der Oxybenzoëdisulfonsäure. — $K_4.C_7H_2S_3O_{12} + 2H_2O$; — $K_5.C_7HS_3O_{12} + 2H_2O$. — $Ba_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 200°). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in $BaSO_4$ und Oxybenzoëdisulfonsäuresalz. — $Cd_2.C_7H_2S_3O_{12} + 3H_2O$. — $Pb_5(C_7HS_3O_{12})_2 + 6H_2O$. Nadeln; löslich in kochendem Wasser; — $Pb_2.C_7H_2S_3O_{12} + 8H_2O$. Nadeln. — $Cu_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 225°).

Acetoxybenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Acetylchlorid auf 100—110° (K. HEINTZ, *A.* 153, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 127°. Löslich in heißem Wasser und leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxybenzoësäure und Essigsäure. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph und äußerst leicht löslich. Durch Erwärmen der Säure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) entsteht Nitroacetoxybenzoësäure.

Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = (OH.C_6H_4.CO)NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Tritt im Harn auf, wenn m-Oxybenzoësäure einem Hunde eingegeben wird (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). — Nadeln.

3. p-**Oxybenzoësäure**. *Bildung*. Beim Behandeln von p-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (G. FISCHER, *A.* 127, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Harzen [Benzoë, Aloë, Drachenblut: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 274, — Acaroïdharz: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 139, 78], Carthamin (MALIN, *A.* 136, 117), Tyrosin (BARTH, *A.* 136, 112), Phloretinsäure (BARTH, *A.* 152, 96), p-Kresol (BARTH, *A.* 154, 359), p-Benzoësulfonsäure (REMSEN, *A.* 178, 281), Benzoësäure (BARTH, *A.* 164, 141). Aus Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (SAYTZEW, *A.* 127, 129) oder durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *Z.* 1866, 650). Bittermandelöl giebt, beim Behandeln mit P_2O_5, ein Harz, aus welchem durch Schmelzen mit Aetzkali Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure erhalten werden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 88). Beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrome auf 170—210° (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 100) und ebenso beim Behandeln von Phenol mit Kalium und CO_2 bei 180°; behandelt man auf 130—150° erhitztes Phenol mit Kalium und Kohlensäure so bekommt man Salicylsäure und keine p-Oxybenzoësäure (KOLBE). Aus Phenolnatrium und CO_2 entstehen, namentlich bei niederer Temperatur,

neben Salicylsäure, kleine Mengen p-Oxybenzoësäure (OST, *J. pr.* [2] 20, 208). Monokaliumsalicylat zerfällt bei 220° in CO_2, Phenol und p-Oxybenzoësäuresalz. $2C_7H_5O_3K = KO.C_6H_4.CO_2K + CO_2 + C_6H_5(OH)$ (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 24). Beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit alkoholischem Natron und Phenol auf 100° entstehen Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure. $CCl_4 + C_6H_6O + 5NaOH = C_7H_5O_3.Na + 4NaCl + 3H_2O$ (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 1285); es wird hierbei mehr p-Oxybenzoësäure als Salicylsäure gebildet (HASSE, *B.* 10, 2186). — *Darstellung.* Man mischt äquivalente Mengen Phenol und festes Aetzkali, erhitzt das Gemisch erst auf freiem Feuer und dann im Wasserstoffstrome bei 180° und zuletzt im Kohlensäurestrome (bei 180°), so lange noch Phenol übergeht. Den Rückstand zerlegt man mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36). — Kleine, monokline Prismen (aus Wasser); aus wässrigem Alkohol werden gröfsere Krystalle erhalten. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 210°. Löst sich in 580 Thln. Wasser bei 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 126 Thln. Wasser bei 15° (SAYTZEW, *A.* 127, 131). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in Chloroform (Trennung von der Salicylsäure — KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 102) und in CS_2 (Trennung von Benzoësäure — BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 270). Spec. Gew. = 1,468 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Zerfällt bei raschem Erhitzen fast vollständig in CO_2 und Phenol. Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzoësäure mit 8—10 Thln. Natron tritt aber erst bei 355° Reaktion ein und nur ein Theil der Säure zerfällt in CO_2 und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Giebt mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid der p-Chlorbenzoësäure. Das Mononatriumsalz zerfällt bei 240—250° glatt in CO_2, Phenol und Dinatriumsalz; beim Erhitzen des Salzes, im Kohlensäurestrome auf 280—295° wird Salicylsäure gebildet und oberhalb 340° Di- und Tricarbonsäuren ($C_8H_6O_5$, $C_9H_6O_7$) (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 425). Das Salz des Teträthylammoniums zerfällt, bei der trocknen Destillation, theilweise in p-Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin, theilweise in Triäthylamin, Phenetol und CO_2. I. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = C_7H_5O_3.C_2H_5 + N(C_2H_5)_3$; — II. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = N(C_2H_5)_3 + C_6H_5.OC_2H_5 + CO_2$. Das Salz des Triäthylphenyliums $C_7H_5O_3.N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$ zerfällt in der Hitze glatt in p-Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin; das Methylaminsalz zerfällt in Phenol, CO_2, Methylamin; das Anilinsalz ebenso in Phenol, CO_2 und Anilin (KUPFERBERG).

Salze: HARTMANN. — $NH_4.C_7H_5O_3 + H_2O$. — $C_7H_5O_3.Na + 5H_2O$. Tafeln. — $K.C_7H_5O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.; SAYTZEW; BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 272). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhomboëder (H.). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ba.C_7H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (BARTH, *Z.* 1866, 646). — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$. Körnige Krystalle. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$ und $6H_2O$. Krystallisirt aus heifsen Lösungen in Nadeln mit $4H_2O$ (H.; SAYTZEW), und beim langsamen Verdunsten mit $6H_2O$ (H.; BARTH, HLASIWETZ). Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen (charakterisches Salz) (BARTH, HLASIWETZ). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$. Kleine, hellbläulichgrüne Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ag.C_7H_5O_3 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser (SAYTZEW). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (BARTH, HLASIWETZ).

Methylester $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Jodmethyl (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 250). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 17°; Siedep.: 283°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heifsem Wasser.

Oxybenzoëmethyläthersäure (Anissäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Aetzkali und 2 Mol. Jodmethyl auf 120° (LADENBURG, *A.* 141, 245) und bei der Oxydation von p-Kresolmethyläther $CH_3.C_6H_4.OCH_3$ mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Beim Erhitzen von p-Anisidinsenföl $CH_3O.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver wird Anissäurenitril gebildet (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012. Die freie Anissäure entsteht bei der Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (CAHOURS, *A.* 41, 65), daher auch bei der Oxydation von Anisöl, Fenchelöl (CAHOURS; HEMPEL, *A.* 59, 104), Esdragonöl (von Artemisia Dracunculus) (LAURENT, *A.* 44, 313). Bei der Oxydation von Chicaroth mit Salpetersäure wird ebenfalls Anissäure gebildet (ERDMANN, *J.* 1857, 488). — *Darstellung.* Man giefst 1 Thl. Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 20 Thln. Wasser und 10 Thln. Schwefelsäure. Die gefällte Anissäure wird mit Ammoniak ausgezogen und dann mit Salzsäure gefällt (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 248). — Lange, monokline (MÜGGE, *J.* 1879, 683; *J.* 1880, 375) Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 184,2° (cor.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 893). Siedep.: 275—280° (PERSOZ, *A.* 44, 311). Spec. Gew. = 1,364—1,385 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Löslich in 2500 Thln. Wasser von 18° (ROSSEL, *A.* 151, 44), ziemlich leicht in kochendem, sehr leicht in Al-

kohol. Ausdehnung der wässrigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.*, 5, 345. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und p-Oxybenzoësäure, ebenso mit conc. Salzsäure (auf 120—130°) in Chlormethyl und p-Oxybenzoësäure (GRAEBE, *A.* 139, 148). Wird beim Glühen mit Baryumoxyd in CO_2 und Anisol $C_6H_5.OCH_3$ gespalten (CAHOURS). Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in p-Oxybenzoësäure über. Verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure, PCl_5, Salpetersäure u. s. w. ganz wie eine einbasische Säure (z. B. Benzoësäure).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 240. — $NH_4.C_8H_7O_3$. Rhombische Tafeln (LAURENT, *Berz. Jahrb.* 23, 415). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol mit $^1/_2H_2O$ in Blättchen. — $K.\bar{A}$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der aus heißem Wasser in Nadeln krystallisirt (LADENBURG, *A.* 141, 246).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Anissäure mit Holzgeist und conc. Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 56, 311). Aus p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Jodmethyl (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 252). — Schuppen. Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 255° (L., F.).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Anissäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS, *A.* 56, 310). — Flüssig. Siedep.: 250—255°. Schwerer als Wasser.

p-Oxybenzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, *A.* 139, 146). — Krystalle. Schmelzp.: 112,5°; Siedep.: 297—298° (G.). Schmelzp.: 116° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2. — $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Fest. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

p-Oxybenzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Oxybenzoësäurediäthyläther mit Kalilauge (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 254). Bei der Oxydation von p-Kresoläthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (FUCHS, *B.* 2, 624). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löst sich nur spurenweise in kochendem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in platten Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure, (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Jodäthyl bei 120° (LADENBURG, FITZ). — Flüssig. Siedep.: 275°. Schwerer als Wasser und darin so gut wie unlöslich.

p-Oxybenzoësäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ ist nicht bekannt.

p-Oxybenzoëmethyläthersäurechlorid (Anisylchlorid) $C_8H_7O_2Cl = CH_3O.C_6H_4.COCl$. *Darstellung.* Aus Anissäure und PCl (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Lange Nadeln; nicht unzersetzt flüchtig (LOSSEN, *A.* 175, 284).

Anissäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O.C_6H_4.CO)_2O$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 99°. Destillirbar. Unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether (PISANI, *A.* 102, 284).

p-Oxybenzamid $C_7H_7NO_2 + H_2O = OH.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g p-Oxybenzoësäureäthylester mit 35 g wässrigem Ammoniak (von 33%) 10 Stunden lang auf 130° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). — Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser. — $Na.C_7H_6NO_2$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Amids durch Natronlauge krystallinisch gefällt. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch CO_2 zerlegt. — $C_7H_7NO_2.2HCl$. *Bildung.* Durch Ueberleiten von Salzsäuregas über das Amid. — Schmelzp.: 205—206°. Löst sich in Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Anisamid $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Anisylchlorid und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Prismen. Schmelzp.: 137—138°; Siedep.: 295° (HENRY, *B.* 2, 666).

p-Oxybenzanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Aus p-Oxybenzoësäure, Anilin und PCl_3 (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 444). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Anisanilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Benzanishydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 292). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 168—169°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Oxybenzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Darstellung.* Man destillirt, in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlensäure, ein Gemenge von 5 Thln. p-oxybenzoësaurem Ammoniak mit 2 Thln. P_2O_5 (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 54). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. — $Na.C_7H_4NO + 3H_2O$ (?). Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anisnitril $C_8H_7NO = CH_3O.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Anisamid und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 667). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

m-Chlor-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.CO_2H(CO_2H:Cl:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorgas auf p-oxybenzoësaures Silber (PELTZER, *A.* 146, 286); beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 432). Beim Erhitzen o-Chlorphenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 130° (HASSE, *B.* 10, 2192). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (L.), 187,5—188° (O.); 164—165° (H.) Löslich in 272,5 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in conc. Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht das Chlorid der o-Dichlorbenzoësäure (L.). — $Ba(C_7H_4ClO_3)_2 + 6H_2O$ (HASSE).

Chloranissäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in geschmolzene Anissäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 421; CAHOURS, *A.* 56, 312). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 176° (C.), 180° (L.). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_8H_6ClO_3.C_2H_5$. Nadeln (CAHOURS).

Dichlor-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man erwärmt (1 Mol.) p-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 434). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in conc. Lösung, mit Eisenchlorid, einen braunen Niederschlag.

Dichloranissäure $C_8H_6Cl_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloranil, beim Kochen von Anissäure mit $KClO_3$ und Salzsäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Wasser.

Brom-p-Oxybenzoësäure kann nicht durch direktes Bromiren von p-Oxybenzoësäure dargestellt werden. Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung dieser Säure, in der Kälte, mit Bromwasser, so wird Tribromphenol gefällt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

Bromanissäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Anissäure mit Brom (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 422; CAHOURS, *A.* 56, 311), am besten unter heifsem Wasser (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1013). — Nadeln. Schmelzp.: 213—214° (S.). Destillirt unzersetzt. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Der **Methylester** $CH_3.C_8H_6BrO_3$ krystallisirt in kleinen Prismen, der **Aethylester** $C_2H_5.C_8H_6BrO_3$ in langen Nadeln (aus Alkohol) (CAHOURS).

Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt Anissäure mit Brom und Wasser auf 120° (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 207°. Sublimirt. Geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in Tribromanisol und dann in Bromanil über.

Jod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3J.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man kocht p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 288). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 192°. Löslich in 576 Thln. kalten Wassers, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigbraunen Niederschlag. — $Na.C_7H_4JO_3 + 6H_2O$. Lange, monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2.C_7H_3JO_3$ Nadeln. — $Ba(C_7H_4JO_3)_2 + 7H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag.C_7H_4JO_3$. Pulveriger Niederschlag, kaum löslich in Wasser.

Jodanissäure $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazoamidoanissäure und HJ (GRIESS, *A.* 117, 54). Beim Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145—150° (PELTZER, *A.* 146, 302). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234,5° (P.). Kaum löslich in heifsem Wasser, löslich in 165 Thln. kalten Aethers. Sublimirt in Blättchen. — $Na.C_8H_6JO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in mikroskopischen Blättchen.

Aus der Amidoanissäure stellte GRIESS (*A.* 117, 54) eine Jodanissäure dar, die

in sehr kleinen Nadeln krystallisirte und sich leicht in Alkohol und Aether löste. Vielleicht ist sie mit der obigen Säure identisch.

Dijod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 294). — Kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser (Unterschied und Trennung der Dijod-p-Oxybenzoësäure von der Monojod-Oxybenzoësäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_7H_3J_2O_3 + 7H_2O$. Nadeln. — $Na_2.C_7H_2J_2O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit überschüssiger Soda. — Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_2J_2O_3 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_2J_2O_3$. Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_2J_2O_3$. Niederschlag; bläht sich beim Verkohlen stark auf. — $Ag.C_7H_3J_2O_3$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Bläht sich beim Erhitzen auf und verpufft dann heftig. — $Ag_2.C_7H_2J_2O_3$. Gelber Niederschlag.

Nitro-p-Oxybenzoësäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. Säure aus p-Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Oxybenzoësäure in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 6 Vol. Wasser (BARTH, *Z.* 1866, 647). — Krystalle. — Der Aethylester krystallisirt.

2. m-Nitro-p-Oxybenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure mit Kalilauge. $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CO_2H + H_2O = NH_3 + C_6H_3(NO_2)(OH).CO_2H$ (GRIESS, *B.* 5, 856). Ensteht in kleiner Menge, neben (v-)m-Nitrosalicylsäure, beim Erhitzen von Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali (HASSE, *B.* 10, 2188). — Weißgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in heißem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Hält Krystallwasser (HASSE).

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die Nitrooxybenzoësäure identisch, welche, neben Dinitrophenol und mehreren anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in ätherische Lösung von Protokatechusäure entsteht (GRUBER, *B.* 12, 520). Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 178° und löst sich leicht in heißem Wasser, sowie in kaltem Alkohol oder Aether. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefroth, in Wasser sehr schwer löslich.

Nitranissäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisöl mit Salpetersäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 416; CAHOURS, *A.* 41, 71). — *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Anisöl in 10 Thle. warme Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ausgezogen und das umkrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt (SALKOWSKI, *A.* 163, 6). — Kleine Nadeln (aus Wasser), große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SALKOWSKI). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220° in o-Nitrophenol, CO_2 und Holzgeist (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1254). Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 140—170° entsteht m-Nitro-p-Amidobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 53).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 243. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. Gelbe, platte Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Explodirt heftig beim Glühen. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag (CAHOURS).

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Große, gelbliche Blätter. Schmelzp.: 100°. (CAHOURS, *A.* 56, 315).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 98—100° (CAHOURS).

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Anisylnitril in sehr conc. Salpetersäure (HENRY, *B.* 2, 668). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

(v-)m-**Dinitro-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_4N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H (CO_2H : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende wässrige Lösung von Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) oder beim Kochen derselben mit Kalilauge (SALKOWSKI, *A.* 163, 36). — Große, dünne, hellgelbe oder hellbronzefarbene, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 235—237°. Wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, ziemlich reichlich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_3N_2O_7$. Schmale, gelbe Blättchen. Löst sich in 135 Thln. Wasser von 16,5°. — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + 2H_2O$. Orangerothe, trikline Krystalle. Löslich in 3,1 Thln. Wasser von 16,5°. — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$. — Tiefgelbe Nadeln. — $Ag.C_7H_3N_2O_7$. Orangefarbene Nadeln; — $Ag_2.C_7H_2N_2O_7$. Braune Nadeln.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (SALKOWSKI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 87°. Zerlegt kohlensaure Salze. Verbindet sich direkt mit Ammoniak. — $K.C_9H_7N_2O_7$. Gelbe Nadeln: löslich in 113 Thln. kalten Wassers und in 327 Thln. Alkohol (von 92%). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. Gelbrothe Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. Die durch direktes Nitriren der p-Oxybenzoësäure erhaltene Dinitro-p-Oxybenzoësäure soll von der obigen Säure verschieden (?) sein (BARTH, *Z.* 1866, 647; SALKOWSKI, *A.* 163, 50).

Dinitroanissäure $C_8H_6N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt 40 Thle. reine Mononitranissäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 160 g Vitriolöl ein, lässt 48 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Soda aus (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1255). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch Kochen mit Natronlauge in Holzgeist und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° wird (v-)m-Dinitrophenol gebildet. Geht beim Kochen mit starkem Ammoniak sofort in Dinitro-p-Amidobenzoësäure über (SALKOWSKI, *A.* 163, 57).

Salze: SALKOWSKI. — $K.C_8H_5N_2O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. (Beim Behandeln von Dinitroanissäure mit Alkohol und Salzsäure resultirt Dinitro-p-Oxybenzoësäureäthylester). — Gelbliche Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 79° (S.).

Dinitroäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Aethylesters $Ag.C_9H_7N_2O_7$ und Jodäthyl (SALKOWSKI, *A.* 163, 48). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° in Alkohol und Dinitro-p-Amidobenzoësäure.

Jodnitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Jodiren (mit Jod und Quecksilberoxyd) von Nitro-p-Oxybenzoësäure (WESELSKY, *A.* 174, 110). — Citronengelbe Nadeln. — $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 2H_2O$. Morgenrothe, flache Nadeln und Tafeln. — $Ba.C_7H_2JNO_5 + 2H_2O$. Kurze, zinnoberrothe Nadeln.

Amido-p-Oxybenzoësäure $C_7H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln der Nitro-p-Oxybenzoësäure (dargestellt durch Nitriren von p-Oxybenzoësäure) mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* 1866, 648). — Nadeln. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln; beim Uebergiefsen mit conc. Salpetersäure giebt es eine dunkelkirschrothe Färbung.

Aethylester. Die salzsaure Verbindung $C_9H_{11}NO_3.HCl = C_7H_6NO_3.C_2H_5.HCl$ wird aus Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen (BARTH).

Amidoanissäure $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitranissäure mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 92, 327; CAHOURS, *A.* 109, 21). — Lange, dünne, vierseitige Prismen (aus Wasser). Löslich in 800 Thln. siedenden Wassers, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Schmelzp.: 180°. Zerfällt beim Glühen mit Baryumoxyd in CO_2 und Anisidin $C_6H_4(NH_2).OCH_3$ (CAHOURS).

Salze: CAHOURS. — $C_8H_9NO_3.HCl$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_8H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, goldgelbe Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — $C_8H_9NO_3.HJ$. Blättchen oder Nadeln (GRIESS, *A.* 117, 54). — $C_8H_9NO_3.HNO_3$. Prismen. — $Ag.C_8H_8NO_3$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (ZININ). — $(C_8H_9NO_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Prismen; leicht löslich in Alkohol und Aether (C.). — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliche Prismen; leicht löslich in warmem Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Prismen, leicht löslich in Alkohl, weniger in Aether (C.). — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunlichrothe Prismen.

Methylamidoanissäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf amidoanissaures Kalium (GRIESS, *B.* 5, 1042). — Feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Sehr kleine Blättchen.

Dimethylamidoanissäuremethylester $C_{11}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Trimethylamidoanissäure (GRIESS, *B.* 6, 588). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 288°. Unlöslich in Wasser.

Trimethylamidoanissäure (Trimethylanisbetaïn) $C_{11}H_{15}NO_3 + 5H_2O = CH_3O.C_6H_3\langle^{N(CH_3)_3.OH}_{CO_2H} + 4H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Amidoanissäure mit (3 Mol.) Jodmethyl und Kalilauge (GRIESS, *B.* 6, 587). — Große Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, schwerer in Alkohol. Schmeckt bitter. Geht bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidoanissäuremethylester über. — $(C_{11}H_{16}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Schmale, gelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{16}NO_3.J + H_2O$. Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

Anisuraminsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3\langle^{NH.CO.NH_2}_{CO_2H}$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer Amidoanissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 99). — Wird aus den Salzen amorph gefällt; krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers. — $Ca(C_9H_9N_2O_4)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

Methoxylphenylamidoessigsäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Wird durch Zerlegen des Nitrils mit Alkohol und verdünnter Salzsäure erhalten (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). Die Zerlegung wird ganz wie bei der Darstellung der p-Methoxylmandelsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ vorgenommen. — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sublimirt bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem; fast unlöslich in Alkohol und Aether. — Bildet mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. Hellblauer, amorpher Niederschlag.

Nitril $C_9H_{10}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Bei 8stündigem Digeriren von p-Methoxylmandelsäurenitril (Anisaldehydhydrocyanid) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak bei 60—80° (T., K.). — Oel.

Azoanissäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = [CH_3O.C_6H_3(CO_2H)N]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitranissäure mit Natriumamalgam (ALEXEJEW, *A.* 129, 344). — Amorpher, orangefarbener Niederschlag. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2O_6 + H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Diazoamidoanissäure $C_{16}H_{15}N_3O_6 = {}^{CH_3O}_{CO_2H}\rangle C_6H_3.N_2.NH.C_6H_3\langle^{OCH_3}_{CO_2H}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Amidoanissäure (GRIESS, *A.* 117, 45). — Gelbes oder grüngelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure oder mit Alkalien in Amidoanissäure, Stickstoff und eine rothe Säure $C_{16}H_{14}O_7$, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und in Alkohol löst. — $Na_2.C_{16}H_{13}N_3O_6 + 1^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure). Hellgelbe, sechsseitige Täfelchen. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{20}H_{23}N_3O_6 = C_{16}H_{13}N_3O_6.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man behandelt eine alkoholische Lösung von Amidoanissäureäthylester mit salpetriger Säure (GRIESS). — Gelbrothe, lange, schmale Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Azoanissäure-β-Naphtol $C_{18}H_{14}N_2O_4 + 1^1/_2H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_6(OH) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) Diazoanissäurenitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2039). — Sehr kleine, rothe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblutrother Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in Amidoanissäure und Amidonaphtol. — $Ba(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Rother, aus kleinen Körnchen (Nadeln) bestehender Niederschlag.

Azoanissäure-β-Naphtolsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_7 = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtolsulfonsäure, in alkalischer Lösung (GRIESS). – Schwarzbraune Nädelchen (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. In kaltem Wasser leicht löslich mit scharlachrother Farbe; wird daraus durch Salzsäure in dunkelrothen, sehr kleinen Nadeln abgeschieden. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle scharlachroth. — $Ba(C_{18}H_{12}N_2SO_7)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen einer, mit Essigsäure versetzten, Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, dunkelrothen Nadeln erhalten.

Azoanissäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2S_2O_{10} + 3H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtol-α-Disulfonsäure, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Braunrothe bis schwarze, sehr kleine Nadeln, die beim Zerreiben metallgrün werden und durch Befeuchten mit wenig Wasser eine bluthrothe Farbe annehmen. Unlöslich in Aether; in Wasser und Alkohol leichter löslich als Azoanissäurenaphtolmonosulfonsäure. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $3H_2O$.

Färbt Seide und Wolle scharlachroth. — $K_2.C_{18}H_{12}N_2S_2O_{10} + 6H_2O$. Krystallisirt aus essigsäurehaltigem Wasser in dunkelrothen Krystallkörnern, die sich leicht in heifsem Wasser und schwer in kaltem lösen.

p-Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = HSO_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz wird durch Erwärmen von p-oxybenzoësaurem Kalium mit $K_2S_2O_7$ erhalten; in den Thierkörper eingeführte p-Oxybenzoësäure erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der p-Oxybenzoëschwefelsäure (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Blättchen und Tafeln. Zersetzt sich erst bei 250°.

p-Oxybenzoësulfonsäure $C_7H_6SO_6 + xH_2O = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von p-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (KÖLLE, *A.* 164, 150). — Zerfliefsliche Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Wird von Eisenchlorid bluthroth gefärbt. — $K_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. — $K_3.C_7H_3SO_6 + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorphes Pulver. — $Cd.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_4SO_6$ (bei 100°). Dunkelgrünes, amorphes Pulver. — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. Mikroskopische Krystalle.

Anissulfonsäure $C_8H_8SO_6 + H_2O = CH_3O.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (ZERVAS, 103, 338). — Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Spaltet sich beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140° in CO_2 und Anisoldisulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. — $Ba.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. — $Pb.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol.

p-Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Oxybenzoësäure, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Oxybenzursäure über (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). — Kurze Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in reinem Aether. Zerfällt beim Kochen mit conc. (nicht mit verdünnter) Salzsäure in Glycin und p-Oxybenzoësäure. Bromwasser erzeugt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Anisursäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycinsilber und Anisylchlorid (CAHOURS, *A.* 109, 32). Anissäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Anisursäure über (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 348). — Blättrige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln, sehr löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kugelförmig gruppirten Täfelchen.

Anisylderivate des Hydroxylamins. In eine wässrige Lösung (1:10) von salzsaurem Hydroxylamin trägt man portionenweise Anisylchlorid ein und soviel Soda, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Es scheiden sich Anissäure, Anishydroxamsäure und Dianishydroxamsäure aus, während nur wenig Anishydroxamsäure gelöst bleibt. Den Niederschlag kocht man mehrere Male mit Wasser aus und erhält dadurch alle Anishydroxamsäure, mit etwas Anissäure, in Lösung. Man trennt diese Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. Das Salz der Anishydroxamsäure ist unlöslich. Oder man behandelt das trockene Gemisch der Säuren mit absolutem Aether, wobei nur Anissäure in Lösung geht. Die (in wässrigen Flüssigkeiten) gelöst bleibenden Antheile der Anishydroxamsäure gewinnt man durch Fällen mit Barytwasser. Das von kochendem Wasser nicht gelöste Gemisch von Dianishydroxamsäure und Anissäure trennt man durch kalte Sodalösung, welche alle Anissäure und nur sehr wenig Dianishydroxamsäure aufnimmt. Die abfiltrirte Lösung wird mit soviel Salzsäure versetzt, dass sie noch alkalisch reagirt, und dann CO_2 eingeleitet. Dadurch fällt alle gelöste Dianishydroxamsäure aus (LOSSEN, *A.* 175, 284).

1. **Anishydroxamsäure** $C_8H_9NO_3 = N(CH_3O.C_6H_4.CO)H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, kaum in Aether, nicht in Benzol. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tief violett. — $K.C_8H_8NO_3.C_8H_9NO_3$. Lange, flache Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Essiganishydroxamsaures Blei $C_{10}H_{11}NO_5Pb = C_2H_3O_2.Pb(C_8H_8NO_3)$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen des Kaliumsalzes der Anishydroxamsäure in überschüssiges Bleiacetat. — Pulveriger Niederschlag (HODGES, *A.* 182, 218).

2. **Aethylanishydroxamsäure** $C_{10}H_{13}NO_3 = N(C_8H_7O_2)H(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Anisbenzhydroxamsäureäthyläther wird mit conc. Kalilauge behandelt und aus der Lösung, durch Einleiten von CO_2, Aethylanishydroxamsäure gefällt (LOSSEN, *A.* 175, 338). — Krystallinisch. Schmelzp.: 32°. Geruchlos. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salzsäure in Anissäureäthylester und Hydroxylamin zerlegt.

3. **Dianishydroxamsäure** $C_{16}H_{15}NO_5 = N(C_8H_7O_2)_2HO$. Nadeln. Schmelzp.: 142—143°.

Sehr schwer löslich in Aether, nicht in Benzol. Löst sich in Alkohol schwerer als Anishydroxamsäure. Wird durch überschüssigen Baryt in Anissäure und Anishydroxamsäure gespalten.

4. **Benzanishydroxamsäure** $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit (1 Mol.) Anisylchlorid auf 100° (LOSSEN, *A.* 175, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure; das Kaliumsalz spaltet sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Anissäure und Diphenylharnstoff. Die freie Benzanishydroxamsäure wird beim Erhitzen in CO_2, Anisanilid $C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$, Anissäure und Phenylisocyanat gespalten. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO_2 + C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO.NC_6H_5 + C_8H_8O_3$.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen — einer krystallisirten und einer öligen — beim Vermischen von benzanishydroxamsaurem Silber mit Jodäthyl (LOSSEN, *A.* 175, 336). — Der krystallisirte Aether scheidet sich, aus einem Gemisch von Benzol und Aether, in dicken Tafeln aus. Schmelzp.: 69°. Zerfällt beim Behandeln mit conc. Kalilauge in anissaures und äthylbenzhydroxamsaures Salz $N(C_7H_5O)(C_2H_5)KO$.

5. **Anisbenzhydroxamsäure** $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)HO$. *Bildung.* Aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 175, 294). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Benzoësäure, Benzoylanisidin $CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ und Anisolisocyanat $CO.N.C_6H_4(OCH_3)$. Wird von Barytwasser in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Das Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Benzoësäure und Anisidinharnstoff $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$.

Aethyläther $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl entstehen ein öliger und ein fester Aethyläther (LOSSEN, *A.* 175, 337). — Die feste Modifikation bildet vierseitige, schief abgestumpfte Prismen. Schmelzp.: 79°. Wird durch Kalilauge in benzoësaures und äthylanishydroxamsaures Salz zerlegt.

Die Triderivate des Hydroxylamins erhält man durch Einwirkung von Säurechloriden auf die (mit dem dreifachen Gewicht Benzol übergossenen) Silbersalze der Diderivate. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Triderivate sind unlöslich in Wasser und Soda (Unterschied von den Diderivaten); in kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen stets das zuletzt eingetretene Säureradikal eliminirt. Alkoholisches Kali scheidet aber verschiedene Radikale aus (LOSSEN, *A.* 186, 4).

6. **Benzanisbenzhydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanishydroxamsäure entstehen 3 Modifikationen (in größter Menge die α-Modifikation) des Benzanisbenzhydroxylamins.

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 113—114°. Zerfällt beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure; überschüssige conc. Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzoësäure, Anissäure und Hydroxylamin. Alkoholische Kalilauge bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure (resp. Benzoësäureäthylester) und Benzanishydroxamsäure; aber daneben treten auch Anissäure und Dibenhydroxamsäure auf. Bei der trocknen Destillation tritt Zerlegung in Phenylisocyanat und Benzoëanissäureanhydrid ein; zugleich werden kleine Mengen Anisidinisocyanat und Benzoëanhydrid gebildet. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_5 + C_7H_5O_2.C_8H_7O_2$. — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_4(OCH_3) + (C_7H_5O)_2O$.

β-Modifikation. Lang gestreckte, rhombische Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) nicht angegriffen; rauchende Salzsäure bewirkt größtentheils totale Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch wird gleichzeitig etwas Benzanishydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali tritt wesentlich Spaltung in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure ein.

γ-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 110° (?). Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) zum Theil in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure, während ein anderer Theil in die β-Modifikation übergeht.

7. **Dibenzanishydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* Entsteht in 2 Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf Dibenzhydroxamsäure.

α-Modifikation. Lange, monokline Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 110—110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure. Zerfällt bei der trocknen Destillation ganz wie das isomere Benzanisbenzhydroxylamin.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Wird von schwacher Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) kaum angegriffen; mit stärkerer Säure (spec. Gew. = 1,14)

tritt allmählich totale Spaltung ein in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch wird daneben etwas Dibenzhydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali entsteht Benzanishydroxamsäure.

8. **Anisdibenzhydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von anisbenzhydroxamsaurem Silber mit Benzoylchlorid.

α-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 137—137,5°. Wird durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,05 langsam, durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,14 leicht zerlegt in Benzoësäure und Anisbenzhydroxamsäure. Ebenso wirkt alkoholische Kalilauge. Zerfällt bei der trocknen Destillation wesentlich in Anisidinisocyanat uud Benzoësäureanhydrid, daneben aber auch zum Theil in Phenylisocyanat und Benzoëanisanhydrid.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109,5—110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) nur allmählich angegriffen. Liefert mit alkoholischem Kali Anisbenzhydroxamsäure.

9. **Anisbenzanishydroxylamin** $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf anisbenzhydroxamsaures Silber.

α-Modifikation. Sehr kleine, monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152 bis 153°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht gespalten in Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Benzoësäure und Dianishydroxamsäure.

β-Modifikation. Wird nur in sehr kleiner Menge erhalten. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 148—149°.

10. **Dianisbenzhydroxylamin** $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und dianishydroxamsaurem Silber. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 147,5°. Zerfällt durch starke Salzsäure in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure. Alkoholisches Kali bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure, aber daneben werden Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure gebildet.

11. **Benzdianishydroxylamin** $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von benzanishydroxamsaurem Silber mit Anisylchlorid.

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zersetzt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure; ebenso durch alkoholische Kalilauge.

β-Modifikation. Trikline Tafeln. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure.

2. Säuren $C_8H_8O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. (a-)m-**Oxy-o-Toluylsäure** (p-Homo-m-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H.(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (a-)m-Sulfamin-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 41). — Ziemlich grofse, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210—220° unverändert. Giebt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag. — Das Kupfersalz — hellblaugrüne, rhombische Blättchen — und das Silbersalz sind ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. p-**Oxy-o-Toluylsäure** (m-Homo-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen des zugehörigen Aldehyds $C_8H_8O_2$ (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 778) oder von p-Sulfamin-o-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 40) mit Kali. Entsteht, neben wenig o-Oxy-p-Toluylsäure, bei mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4, Aetznatron und etwas Alkohol auf 100° (SCHALL, *B.* 12, 819). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 177—178°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kaltem Chloroform (Trennung von o-Oxy-p-Toluylsäure). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser (J.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Man stellt aus p-Oxytoluylsäure, durch Behandeln mit Natron und Jodmethyl, das Dimethylat dar und zerlegt dieses urch Aetzkali (SCHALL, *B.* 12, 825). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176°.

3. (v-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (β-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H:OH:CH_3 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Kohlensäure und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; KEKULÉ, *B.* 7, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 456). Beim Schmelzen der (v-)Sulfamin-m-Toluylsäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)(CH_3)$ mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 902). Entsteht, neben o-Oxy-m-Toluylsäure, beim Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 12, 818). Beim Behandeln von (v-)o-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Lange, flache Nadeln (aus heifsem Wasser. Schmelzp.: 163—164° (KEKULÉ; SCHALL). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in kaltem Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° tritt Bildung einer Säure $C_8H_6O_5$ ein. Wird von conc. Salzsäure bei 210° in CO_2 und o-Kresol gespalten.

4. (a-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (α-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3)CO_2H(CO_2H:OH:CH_3 = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Natrium und Kohlensäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 203; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 454); aus p-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 12, 821). Beim Schmelzen der Sulfonsäure des gechlorten m-Xylols $C_6H_2Cl(CH_3)_2(SO_3H)$ (VOGT, *B.* 2, 284), der Sulfonsäure des m-Xylols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 712), des m-Xylenols ($OH:CH_3:CH_3 = 1:2:4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 375), der β-Sulfonsäure des m-Xylenols (JACOBSEN, *A.* 195, 283), von (a-)o-Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2352) oder von (a-)m-Toluyl-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2356) mit Kali. Beim Behandeln von (a-)o-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr viel reichlicher in heifsem, löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180—185° in CO_2 und p-Kresol; beim Glühen der Säure mit Kalk wird aber, auffallenderweise, o-Kresol erhalten (JACOBSON, *B.* 11, 376). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° entweicht nur etwas p-Kresol, es findet aber weder Addition von CO_2, noch Umlagerung der Oxytoluylsäure statt (IHLE). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser (JACOBSEN, *B.* 11, 375).

Der **Methylester** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$ ist flüssig und riecht wie Gaultheriaöl (IHLE).

Aethylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2C_2H_5$. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit (IHLE).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 67° (SCHALL).

5. (s-)m-**Oxy-m-Toluylsäure** ($CO_2H:CH_3:OH = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Schmezen von (s-)m-Toluyl-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)$ mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 2357). — *Darstellung.* Die rohe m-Toluylsulfonsäure wird an Natron gebunden und das Natriumsalz kurze Zeit mit 3—4 Thln. KOH geschmolzen. Die mit HCl übersättigte, wässrige Lösung der Schmelze destillirt man so lange mit Wasser, bis die meiste gleichzeitig entstandene (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure übergegangen ist. Die im Rückstande befindliche m-Oxy-m-Toluylsäure erhitzt man 1 Stunde lang mit conc. Salzsäure auf 210° um beigemengte o-Oxytoluylsänre und α-Oxyisophtalsäure zu zerstören und bindet sie dann an Kalk. — Ziemlich lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 208°. Sublimirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser. Wird von conc. Salzsäure bei 230° nicht angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Glänzende Prismen. — Das Baryumsalz ist nicht krystallisirbar. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig (JACOBSEN).

6. p-**Oxy-m-Toluylsäure** (o-Homo-p-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3)CO_2H + {}^1/_2H_2O$.($CO_2H:CH_3:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Schmelzen des correspondirenden Aldehydes (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 777), der Sulfamintoluylsäure ($CO_2H:CH_3:SO_2.NH_2 = 1:3:4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 897), der p-Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2351) mit Aetzkali. Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure, aus CCl_4, o-Kresol und Natron (SCHALL, *B.* 12, 819). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 172—173°. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—185° in CO_2 und o-Kresol (ILES, REMSEN, *B.* 11, 892). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$ (ILES, REMSEN). — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ (I., R.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in siedendem Wasser (SCHALL).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_8H_6O_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 67° (SCHALL).

7. **o-Oxy-p-Toluylsäure** (*γ*-Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Kresol mit CO_2 und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; BIEDERMANN, PIKE, *B.* 6, 324). Entsteht, neben einer größeren Menge (a-)p-Oxy-p-Toluylsäure, beim Behandeln von m-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge (SCHALL, *B.* 12, 820). Beim Schmelzen von p-Xylenol ($CH_3 : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$) mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 570). — Nadeln (aus Wasser), monokline Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (cor.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 889). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in CO_2 und m-Kresol. Das Kaliumsalz bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 250° unverändert (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 461). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 462). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser weniger löslich als das Calciumsalz.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 236—237°. Riecht wie Gaultheriolöl (BIEDERMANN, PIKE).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in siedendem Wasser (SCHALL).

Dibromoxytoluylmethyläthersäure $C_9H_8Br_2O_3 = CH_3O.C_6HBr_2(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibromthymolmethyläther (durch Bromiren von Thymolmethyläther bereitet (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Schmelzp.: 193—194°.

Nitrooxytoluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thymolmethyläther (aus natürlichem Thymol bereitet) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). Bei der Oxydation von p-Xylenolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 663) oder von Nitrothymolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 664) mit verdünnter Salpetersäure. — Schmelzp.: 173—175°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Oxytoluyläthyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. (Schmelzp.: 108—110°) und **Nitrooxytoluyläthyläthersäure** $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.: 161—162°) entstehen bei der Oxydation des Aethyläthers des natürlichen Thymols mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI).

8. **m-Oxy-p-Toluylsäure** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen mit Kali von: p-Toluylsulfonsäure ($CO_2H : SO_3H : CH_3 = 1 : 3 : 4$) (FLESCH, *B.* 6, 481), Chlor- oder Brom-p-Toluylsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 368), der Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : SO_2.NH_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$) (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). Aus m-Nitro-p-Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (FITTICA, *B.* 7, 927; GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 705). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207° (cor.) (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 270° unverändert. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und o-Kresol (GERICHTEN, RÖSSLER). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G., R.). Diamantglänzende Nadeldrusen (charakteristisches Salz). Hält nur $1^1/_2H_2O$ (HALL, REMSEN).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Wavellitartige Drusen. Schmelzp.: 74—75° (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Bei der Oxydation von p-Xylenolmethyläther mit verdünnnter Salpetersäure (CANZONERI, *J.* 1880, 663). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERICHTEN, RÖSSLER). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_9H_9O_3$. Nadeln (G., R.).

Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln der m-Amido-p-Toluylsäure mit salpeteriger Säure (AHRENS, *Z.* 1869, 105). — Sehr lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. Löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_6NO_5)_2 + 7H_2O$ (über H_2SO_4). Fast zinnoberroth. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Trinitrokresotinsäure (Nitrococcussäure) $C_8H_5N_3O_9 + H_2O = C_6(CO_2H)(NO_2)(CH_3)(NO_2)(OH)(NO_2) + H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Cochenille (käuflicher Cochenillecarmin) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (WARREN DE LA RUE, *A.* 64, 23; LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 100). — Farblose Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°; verpufft in höherer Temperatur. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in CO_2 und gewöhnliches Trinitrokresol (Schmelzp.: 105—106°).

Salze: WARREN. — $(NH_4)_2.C_8H_3N_8O_9 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine gelbe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Kleine gelbe Krystalle. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Lange gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

9. **p-Oxyphenylessigsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Menschenharn (aus 25 l Harn wurde $^1/_2$ g Säure erhalten) (BAUMANN, *B.* 13, 280). In einem jauchigen, pleuritischen Exsudat (BRIEGER, *H.* 5, 367). — *Bildung.* Bei der Fäulniss von Wolle, in Gegenwart von etwas Soda und von faulender Fleischflüssigkeit (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 650). Beim Behandeln von p-Amidophenylessigsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ mit salpetriger Säure (H. SALKOWSKI, *B.* 12, 1438). — Prismatische, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (H. SALKOWSKI). Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die sich sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk und ebenso bei der Fäulniſs in CO_2 und p-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Feine Nadeln (BAUMANN). — $Pb.\bar{A}_2$. Scheidet sich aus kochenden Lösungen in Körnern ab; krystallisirt bei längerem Stehen mit $3H_2O$ (S.). — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln (H. u. E. S.).

Der **Aethylester** ist flüssig (H. SALKOWSKI).

Methoxylphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln von Anisylchlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ mit KCN (CANNIZZARO, *A.* 117, 243). — Die freie Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9O_3$. Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser.

Aethoxylphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 88°. Unlöslich in kaltem Wasser (H. SALKOWSKI).

10. **Säure $C_8H_8O_3$ aus weifsem Senfsamen** (o-Oxyphenylessigsäure?). Das im weißen Senfsamen vorkommende Sinalbin giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, bei dessen Zersetzung durch Schwefelwasserstoff Schwefel, saures schwefelsaures Sinapin und das Nitril der Säure $C_8H_8O_3$ resultiren. Aether entzieht dem Reaktionsprodukte das Nitril. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt das Nitril in NH_3 und die Säure $C_8H_8O_3$ (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 155). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 144,°5. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid erst gelblich, dann gelbbraun und zuletzt schwarz gefärbt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und o-Kresol (?). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Trikline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer löslicher Niederschlag.

Nitril $C_8H_7NO = C_7H_7O.CN$. Tafeln oder Blättchen (aus Wasser), monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol leicht in heißem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

B. Alkoholsäuren. 1. **o-Oxymethylbenzoësäure** (Benzol-o-Alkoholsäure) $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrides (Phtalid) in kochender Natronlauge (HESSERT, *B.* 10, 1446). — Pulver. Schmilzt bei 118°, dabei in Anhydrid übergehend. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in Anhydrid über. Die Salze sind alle in Wasser löslich; das Bleisalz wird von Wasser zersetzt. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. — $Ag.C_8H_7O_3$. Kleine Oktaëder.

Anhydrid (Phtalid) $C_8H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Zink und Salzsäure (KOLBE, WISCHIN, *Z.* 1866, 315). Beim Kochen von o-Tolylenchlorid $o\text{-}C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit Bleinitratlösung (RAYMANN, *B.* 10, 1180. — *Darstellung.* Man löst je 8—10 g Phtalylchlorid in 400 ccm Aether, giebt viel Zink und dann, unter Abkühlen, allmählich Salzsäure (1 Thl. conc. Säure, 3 Thle. H_2O) hinzu. Nach 12 Stunden destillirt man die abgehobene Aetherschicht ab, lässt den Rückstand einige Zeit mit Wasser stehen, fügt dann Ammoniumcarbonat hinzu, bis der Niederschlag von $ZnCO_3$ sich gelöst hat und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (HESSERT, *B.* 10, 1445). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 73° (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch alkalische Chamäleonlösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt (BAEYER, *B.* 10, 124). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Natrium-

disulfit (HESSERT, *B.* 11, 238). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Toluylsäure $C_8H_8O_2$ (HESSERT, *B.* 11, 238). Mit Natriumamalgam entstehen Hydrophtalid und Phtalylpinakon. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt erst bei 240° ein und erzeugt einen schwerlöslichen, krystallisirten Körper, der bei 260° nicht schmilzt. Chlor wirkt sehr schwer ein; sehr lebhaft reagirt aber PCl_5 und erzeugt das Chlorid $C_8H_4Cl_4O$. Mit Anilin verbindet sich Phtalid zu Phtalidanil.

Reduktionsprodukte des Phtalids. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine (durch Essigsäure oder H_2SO_4) sauer gehaltene Lösung von Phtalid in wässrigem Alkohol entstehen Phtalpinakon und Hydrophtalid, die sich durch ihre sehr ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (HESSERT, *B.* 10, 1448).

a. **Hydrophtalid** $C_8H_8O_2 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH(OH)}\rangle O$. Syrup; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln aufser Wasser. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure.

b. **Phtalylpinakon** $C_{16}H_{18}O_4 = {OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH) \atop OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)}$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure und Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

Phtalidanil $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt Phtalid mit Anilin auf 200—220° (HESSERT, *B.* 10, 1450). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit conc. Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Phtalanil $C_6H_4.C_2O_2.NC_6H_5$ und von $KMnO_4$ langsam zu Phtalanilsäure oxydirt (HESSERT, *B.* 11, 239).

Chloride $C_8H_4Cl_4O$. a. α-Chlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalid mit (3 Mol.) PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 13, 417). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88°; siedet unter schwacher Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit wässriger Kalilauge, leichter durch alkoholische, sehr leicht beim Erwärmen mit Vitriolöl, hierbei Phtalsäure bildend. $C_8H_4Cl_4O + 3H_2O = C_8H_6O_4 + 4HCl$. Phenol erzeugt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phtalsäurephenylester. Liefert mit Anilin das Anilid $C_8H_4O(N.C_6H_5)_2$.

b. β-Chlorid. *Bildung.* Entsteht, neben dem α-Chlorid, beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäurechlorid und PCl_5 auf 210—220° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Nach dem Abdestilliren des $POCl_3$ im Kohlensäurestrome und Lösen des Rückstandes in Ligroïn, krystallisirt zunächst α- und dann β-Chlorid.—Monokline Tafeln. Schmelzp.: 47°. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 262°. Verhält sich gegen wässrige Kalilauge, Vitriolöl, Phenol und Anilin wie das α-Chlorid.

Anilid $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{C(N.C_6H_5) \atop CO}\rangle N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α- oder β-Chlorid $C_8H_4Cl_4O$ mit Anilin (GERICHTEN). — Gelbe, glänzende Schüppchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löslich in conc. Salzsäure und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 200° in Anilin und Phtalsäure.

2. **p-Oxymethylbenzoësäure** $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Brommethylphenylameisensäure $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$ mit Barytwasser (KEKULÉ, DITTMAR, *A.* 162, 342). — Kleine Blättchen oder platte Nadeln. Sublimirt in Nadeln. Schmilzt nur wenig höher als p-Toluylsäure. Ziemlich löslich in Wasser. — Ag.Ā.

3. **Phenylglykolsäure** (Mandelsäure) $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Blausäure (rohes Bittermandelöl) mit Salzsäure (WINCKLER, *A.* 18, 310). $C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = C_8H_8O_3 + NH_4Cl$. Beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure (WÖHLER, *A.* 66, 240). Beim Kochen von Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (SPIEGEL, *B.* 14, 239). (Darstellung von Mandelsäure). — *Darstellung.* Man mischt (in einem Kolben) 100 g Benzaldehyd mit $3^1/_2$ l Wasser, 200 g rauchender Salzsäure und 3—4 mal mehr Blausäure als die theoretische Menge beträgt. Das Gemenge wird 35—40 Stunden lang zum Kochen erhitzt und dann eingedampft, zunächst auf freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird nöthigenfalls noch einmal mit starker Salzsäure zur Trockne verdunstet, dann mit Aether ausgezogen und die in den Aether übergegangene Mandelsäure aus Wasser umkrystallisirt.

Anhydrid $C_9H_8O_2$ über. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure. — Starke einbasische Säure.

Salze: ZWENGER. — $K.C_9H_9O_3 + xH_2O$. Strahlig-blättrige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125°. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Malachitgrüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (ZWENGER). — Grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 34°; Siedep.: 273°. Unlöslich in kaltem Wassser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Cumarmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 415). — Kleine, glänzende Prismen (aus kochendem Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Ligroïn, wenig in kochendem Wasser. — Das Baryumsalz bildet seideglänzende Nadeln, die sich mäfsig leicht in Wasser lösen. — Das Bleisalz ist ein pflasterartiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. *Bildung.* Melilotsäure geht schon bei 100° zum Theil in Anhydrid über. Vollständig erfolgt diese Umwandlung durch Destillation (ZWENGER). — Tafeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 272°. Riecht nach Cumarin. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Melilotsäure über.

Melilotol $C_9H_8O_2$. *Vorkommen.* Im blühenden Kraut von Melitotus officinalis (PHIPSON, *J.* 1875, 852). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Verleiht der blühenden Pflanze ihren eigenthümlichen Geruch. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in Melilotsäure über (PHIPSON, *J.* 1878, 797).

Melilotsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Melilotsäureanhydrid oder Melilotsäureäthylester (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 120). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Melilotsäureanhydrid.

Dibrommelilotsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Melilotsäure mit Brom (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 116). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. 1. α-Säure. *Bildung.* Aus α-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 39, 420). — Flache, durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmilzt unter Zersetzung bei 156° bei raschem Erhitzen. Löst sich leicht in Alkohol unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, mäfsig leicht in Eisessig. 100 Thle. CS_2 lösen 0,074 Thle., und 100 Thle. $CHCl_3$ 1,927 Thle. Durch Silberlösung wird sofort AgBr gefällt. Mit conc. Kalilauge entsteht Bromcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Beim Versetzen von α-Cumarinmethyläthersäuremethylester $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.CH_3$ mit Brom (beide gelöst in viel CS_2), neben zweimal so viel des isomeren Methylesters der β-Säure. Umgekehrt, giebt β-Cumarinmethyläthersäuremethylester mit Brom nur wenig des β-Methylesters, sondern hauptsächlich α-Methylester $CH_3.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$ (PERKIN). — Durchsichtige Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 125°. 100 Thle. CS_2 lösen 3,42 Thle. Mäfsig löslich in kochendem Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in kochendem Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, Bromcumarinmethyläthersäure (Schmelzp.: 169°).

2. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Cumarinmethyläthersäure und Brom (PERKIN). — Krystalle. Zersetzt sich langsam bei 100°. In $CHCl_3$ und CS_2 viel leichter löslich als die α-Säure (100 Thle. $CHCl_3$ lösen 6,64 Thle., und 100 Thle. CS_2 0,4 Thle. der β-Säure). — Verhält sich gegen Silberlösung und Alkalien wie die α-Säure.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Siehe den Methylester der α-Säure (PERKIN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in CS_2. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie der Methylester der α-Säure.

Aethyläthersäureäthylester $C_{13}H_{16}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α- oder β-Cumarinäthyläthersäureäthylester $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.C_2H_5$

und Brom (PERKIN, *Soc.* 39, 427). — Kleine, durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78°. Wird von kalter, alkoholischer Kalilauge in HBr und Bromcumarinäthyläthersäureäthylester zerlegt.

Tribrommelilotsäure $C_9H_7Br_3O_3$. **Bromphenyldibrompropionmethyläthersäure** $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen, in der Kälte, auf α- oder β-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ (PERKIN, *Soc.* 39, 417). — Krystallkörner (aus Benzol). Schmilzt bei 185—188° unter Zersetzung. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem und in Aether. Wird von einer schwachen Kalilösung in CO_2, HBr und Dibromvinylanisol $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$ zerlegt. Mit conc. Kalilauge entsteht bei 100° Methoxylbromphenylpropiolsäure $CH_3OC_6H_3Br.C_2.CO_2H$.

Tetrabrommelilotsäure $C_9H_6Br_4O_3$. **Dibromphenyldibrompropionmethyläthersäure** $C_{10}H_8Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromphenyldibrompropionmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 200—202°.

Jodmelilotsäure $C_9H_9JO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}JO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$. α- und β-Cumarinmethyläthersäure verbinden sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure beim Stehen in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 39, 429). Behandelt man die in beiden Fällen erhaltenen Additionsprodukte mit Sodalösung, so tritt Spaltung in CO_2, HJ und Vinylanisol $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3$ ein.

Dinitromelilotsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von Melilotsäure mit nicht zu viel conc. Salpetersäure (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die Salze sind gelb oder roth und meist schwerlöslich in Wasser. — $Ba.C_9H_6N_2O_7 + H_2O$. Zinnoberrother Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_7$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

7. **Hydro-p-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im normalen Menschenharn; im Eiter einer jauchigen Peritonitis (BAUMANN, *H.* 4, 307). — *Bildung.* Beim Behandeln von p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (BUCHANAN, GLASER, *Z.* 1869, 197). Bei der Fäulniss von Tyrosin (BAUMANN, *B.* 12, 1450) oder von Fleisch (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 13, 190). — *Darstellung.* Man übergiefst 6 g Tyrosin mit 5 l Wasser, setzt einige Flocken von faulem Pankreas hinzu und lässt 2 Tage im Brütofen stehen. Dann wird auf $^1/_{10}$ des Volumens verdunstet, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure aus dem ätherischen Auszuge löst man in wenig Wasser, fällt die gelösten Fettsäuren durch Bleizucker und entbleit das Filtrat durch H_2S (BAUMANN, *B.* 12, 1451; 13, 279). — Kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Die kalt gesättigte, wässrige Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine deutlich blaue Färbung und scheidet dann ein Harz aus (BUCHANAN, GLASER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt bei der Fäulniss durch Pankreas: Phenol, p-Kresol und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (BAUMANN, *H.* 4, 305). Wird nicht durch Bleizucker gefällt. Zerfällt beim Schmelzen mit 8—10 Thln. Aetznatron in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Krystallinische Warzen (B., G.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln und Blättchen, löslich in 130 Thln. kaltem Wasser (BAUMANN, *H.* 4, 305). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen, schwer löslich in Wasser (BAUMANN). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (HLASIWETZ; B., G.).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Methoxylphenylakrylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ (= $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$) mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Federartige Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 101°.

Tyrosin (Hydro-p-Cumaraminsäure) $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Leucin, in der Leber bei gestörter Funktion derselben (nicht in gesunden, frischen Lebern) (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1856, 702); in der Cochenille (WARREN de la RUE, *A.* 44, 35); in Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710). — *Bildung.* Bildet sich, neben Leucin, bei der Zersetzung von Albuminaten durch Schmelzen mit Kali (LIEBIG, *A.* 57, 127), durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder durch Fäulniss (BOPP, *A.* 69, 20). Beim Kochen von Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 72), Federn, Haare u. s. w. (KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit verdünnter Schwefelsäure. — *Darstellung.* Man kocht 16 Stunden lang ein Gemenge von 6 k Hornspänen, 12 k Vitriolöl und 60 l Wasser unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. Man neutralisirt hierauf mit Kalk, filtrirt durch einen Spitzbeutel und kocht den Gyps zweimal mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert,

filtrirt und das Filtrat mit Bleiweifs zum dünnen Brei angerührt. Man behandelt das Filtrat mit H_2S und erhält aus dem eingedickten Filtrat Krystalle von Tyrosin. Die vom Tyrosin abgegossene, syrupähnliche Mutterlauge scheidet, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle von Leucin aus, denen etwas Tyrosin beigemengt ist. Durch Behandeln des Gemenges mit Alkohol bleibt das Tyrosin zurück (BEYER, *Z.* 1867, 436). — Zur Reinigung krystallisirt man das Tyrosin aus mit viel Alkohol versetztem Ammoniak um (HOFMEISTER, *A.* 189, 25) (s. unten). 100 Thle. Hornspäne geben 3,6 Thle. Tyrosin und 10 Thle. Leucin. — Ausbeute von Tyrosin und Leucin aus anderen Albuminaten: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Feine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 150 Thln. siedenden Wassers, in 1900 Thln. Wasser von 16°, in 13500 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); unlöslich in Aether (STAEDELER, *A.* 116, 64). Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in CO_2 und Aethyloxyphenylamin $C_8H_{11}NO = (OH).C_6H_4.C_2H_4(NH_2)$. — Nach FRÖHDE (*J.* 1860, 579) soll beim Kochen von Tyrosin mit Chromsäuregemisch Blausäure, Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Essigsäure gebildet werden. WANKLYN und THUDICHUM (*Z.* 1869, 669) beobachteten bei dieser Reaktion nur die Bildung von Ameisensäure und einer Chromverbindung $C_9H_{11}NO_2.Cr_2O_3$. Von verdünnter Salpetersäure wird Tyrosin in salpetersaures Nitrotyrosin übergeführt. Daneben entsteht meist ein rother Farbstoff — *Erythrosin* (STAEDELER). Starke Salpetersäure erzeugt Dinitrotyrosin und dann Oxalsäure. Giebt mit Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil (STAEDELER). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und NH_3. Während Chlor nur harzige Zersetzungsprodukte erzeugt (WICKE, *A.* 101, 318), wird mit Brom krystallisirtes Dibromtyrosin erhalten. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—150° wird aller Stickstoff als Ammoniak abgeschieden (HÜFNER, *Z.* 1868, 391). Tyrosin liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Bei der Fäulniss von Tyrosin, in Gegenwart von etwas Pankreas, wird Hydro-p-Cumarsäure gebildet. Bei der Fäulniss durch Cloakenschlamm und gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (WEYL, *H.* 3, 322). — Verhalten des Tyrosins gegen salpetrige Säure: WICKE, *A.* 101, 317; THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669.

Reaktionen des Tyrosins. 1. Man versetzt eine wässrige Lösung von Tyrosin mit einer möglichst neutralen Quecksilbernitratlösung $Hg(NO_3)_2$, so lange als beim Kochen noch ein gelbweifser Niederschlag entsteht. Dann vermischt man ein Reapenzglas voll Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und giefst diese Mischung tropfenweise in die Tyrosinlösung. Nach Zusatz eines jeden Tropfens wird aufgekocht. Bei Gegenwart von Tyrosin wird der Niederschlag dunkelroth und weniger voluminös (R. HOFFMANN, *A.* 87, 124; L. MEYER, *A.* 132, 156).

2. Man übergiefst Tyrosin mit einigen Tropfen Vitriolöl, erwärmt auf freiem Feuer bis zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung. Es entsteht eine violette Färbung (PIRIA, *A.* 82, 241; STAEDELER, *A.* 116, 66).

3. Man stellt das charakteristische Kupfersalz dar.

Salze: STAEDELER, *A.* 116, 67. — Aus der Lösung von Tyrosin in NH_3 krystallisirt ammoniakhaltiges Tyrosin, welches erst durch Kochen mit Alkalien alles Ammoniak verliert (BAUMANN, *H.* 4, 320). — $Na_2.C_9H_9NO_3$. — $Ca.C_9H_9NO_3$. — $Ba.C_9H_9NO_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in Barytwasser — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heifsem; die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Wird durch Kohlensäure total zerlegt in Tyrosin und $BaCO_3$. — $Ba(C_9H_{10}NO_3)_2$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit $BaCO_3$. — $C_9H_{11}NO_3.2HgO + 2H_2O$ und $+ 1H_2O$; — $C_9H_{11}NO_3.3HgO + H_2O$ (VINTSCHGAU, *J.* 1869, 985). — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit Kupferoxydhydrat. — Kleine, dunkelblaue Nadeln. Löslich in 1230 Thln. kalten und in 240 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Scheidet beim Kochen mit Wasser schwarzes Kupferoxyd ab (HOFMEISTER, *A.* 189, 24). — $Ag_2.C_9H_9NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer ammoniakalischen Tyrosinlösung in $AgNO_3$. — Amorpher Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure. — $Ag.C_9H_{10}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schweres Krystallpulver.

$C_9H_{11}NO_3.HCl$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in starker Salzsäure (WICKE, *A.* 101, 315). — Schuppen oder lange, platte Prismen. Wird von Wasser sogleich in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbbraune Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GINTL, *Z.* 1869, 704). — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. (?) — $C_9H_{11}NO_3.H_2SO_4$. Lange feine Nadeln. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Dibromtyrosin $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Setzt man trocknes Tyrosin, bei gewöhnlicher Temperatur, den Dämpfen von Brom aus, so entsteht bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin (GORUP, *A.* 125, 281). — Feine Nadeln oder (aus verdünnten wässerigen Lösungen) grofse rhombische Tafeln. Löslich in 218 Thln. Wasser von 16° und in

26 Thln. kochendem Wasser. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Wird von conc. Salpetersäure in Dinitrotyrosin übergeführt. Giebt mit Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat Niederschläge. Giebt an Natriumamalgam alles Brom ab, nicht aber an Silberoxyd. — $Ag_2.C_9H_7Br_2NO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure leicht zerlegt in Bromsilber und Dinitrotyrosin.

$C_9H_9Br_2NO_3.HCl + 1^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_9H_9Br_2NO_3.HBr$. Feine Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $(C_9H_9Br_2NO_3)_2.H_2SO_4$. Säulen; löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrotyrosin $C_9H_{10}N_2O_5 = C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Tyrosin in wässriger Salpetersäure entsteht salpetersaures Nitrotyrosin (STRECKER, *A.* 73, 70). — *Darstellung.* Man übergiefst ein 1 Thl. Tyrosin mit 4 Thln. Wasser und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte werden die Krystalle abgesogen, in Wasser gelöst und mit so viel NH_3 versetzt, dass keine Röthung eintritt (STAEDELER, *A.* 116, 77). — Blassgelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe; leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

Salze: STAEDELER. — $Ba(C_9H_9N_2O_5)_2$ (bei 100°). Blutrothe, amorphe Masse. — $Hg_2.C_9H_8N_2O_5$ (?) (THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — $Ag_2.C_9H_8N_2O_5 + H_2O$. Wird aus Silberlösung mit ammoniakalischer Nitrotyrosinlösung als voluminöser, orangefarbener Niederschlag erhalten, der bald zu einem körnigen tiefrothen Pulver zusammenfällt.

$C_9H_{10}N_2O_5.HCl + {}^1/_2H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $C_9H_{10}N_2O_5.HNO_3$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in 5 Thln. kaltem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salpetersäure gefällt. — $(C_9H_{10}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln und Körner.

Dinitrotyrosin $C_9H_9N_3O_7 = C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. *Bildung.* Beim Verdunsten von salpetersaurem Nitrotyrosin mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in gelinder Wärme (STAEDELER, *A.* 116, 82: vrgl. dagegen THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem, leicht in Alkohol. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ca.C_9H_7N_3O_7 + 3H_2O$. Goldgelbe, sechsseitige Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in verdünnter Essigsäure. — $Ba.C_9H_7N_3O_7 + 2H_2O$. Rubinrothe Prismen mit grünem Reflex. Explodirt heftig beim Erhitzen. In Wasser viel löslicher als das Kalksalz.

Amidotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3 = C_9H_{10}(NH_2)NO_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Nitrotyrosins mit Zinn und Salzsäure (BEYER, *Z.* 1867, 437). — Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Lange Nadeln. Färbt sich in wässriger Lösung rasch braunviolett. Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_9H_{12}N_2O_3.2H_2SO_4$. Warzen; leicht löslich in Wasser. — $2(C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4).ZnSO_4$. Krystalle.

Tyrosinsulfonsäure $C_9H_{11}NSO_6 + 2H_2O = C_9H_{10}(SO_3H)NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 100° (STAEDELER, *A.* 116, 91). — Stärkemehlartiges Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Scheidet sich aus einer heifsen, concentrirten, wässrigen Lösung beim Erkalten in wasserfreien, kystallinischen Krusten ab, die sich äufserst schwer in kaltem Wasser lösen. Aus der Lösung der wasserhaltigen Säure wird durch conc. Salzsäure die wasserfreie Säure gefällt. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind sämmtlich amorph und meist leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_9H_{10}NSO_6 + H_2O$. — $Ca(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 5H_2O$. — $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 4H_2O$. Gummiähnliche Masse. Reagirt alkalisch; schmeckt unangenehm salzig und bitter.

Durch Erhitzen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Schwefelsäure auf freiem Feuer soll (nach STAEDELER) eine isomere Tyrosinsulfonsäure entstehen, deren Baryumsalz $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ amorph ist, neutral reagirt und süfs schmeckt.

Erhitzt man Tyrosin mit 15—20 Thln. Vitriolöl auf freiem Feuer, so entstehen mehrere zweibasische Sulfonsäuren. Mit Baryt neutralisirt, krystallisiren zunächst Warzen $Ba.C_9H_9NSO_6 + 3H_2O$, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung geben, wie die Salze $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ (STAEDELER).

8. **Phloretinsäure** $OH.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Phloretin mit Kalilauge. $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin) (HLASIWETZ, *J.* 1855, 700). — *Darstellung.* Man kocht 20 g Phloretin mit 150 cm Kalilauge (spec. Gew. = 1,20) 3 Stunden lang, neutralisirt dann genau mit H_2SO_4, giebt sehr wenig überschüssiges Natriumdicarbonat hinzu und zieht das Phloroglucin mit Aether aus. Nun wird mit H_2SO_4 übersättigt und die Phloretinsäure in Aether aufgenommen. Dieselbe wird aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 172, 357). — Monokline Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 128—130°. Leicht löslich in kaltem Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Zerfällt beim Glühen

mit Baryt in CO_2 und Phlorol $C_8H_9(OH)$ (HLASIWETZ, *A.* 102, 166). Wird beim Schmelzen mit (5—6 Thln.) Aetzkali in p-Oxybenzoësäure und Essigsäure gespalten (BARTH, *A.* 152, 96); auch beim Schmelzen mit (8—10 Thln.) Aetznatron wird p-Oxybenzoësäure gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259).

Salze und Derivate: HLASIWETZ, *A.* 102, 149. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). — $Ba.C_9H_8O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit sehr conc. Barytwasser. — Warzen (aus siedendem Wasser). — $Pb.C_9H_8O_3$ (bei 120°). Voluminöser Niederschlag. — $Cu.C_9H_8O_3$ (bei 120°). Das einbasische Salz $Cu(C_9H_8O_3)_2$ scheidet, beim Kochen seiner ätherischen Lösung, das zweibasische Salz in blaugrünen Flittern aus, die sich nicht in Alkohol und Aether und nur wenig in siedendem Wasser lösen.

Phloretinsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_9H_{10}O_3$. Breite Blätter (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht durch Kochen von Phloretinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Holzgeist und Jodmethyl (KÖRNER, CORBETTA, *B.* 7, 1732). — Grofse, spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,4°. Sublimirt leicht auf dem Wasserbade. Löslich in 900 Thln. Wasser von 25°, viel leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Anissäure oxydirt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Breite, dünne Blättchen.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_8(CH_3)_2O_3$. Tafeln. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 278°.

Phloretinsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_5O_2.C_2H_5$. Dickflüssig. Siedet oberhalb 265° (HLASIWETZ).

Phloretinäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. Cholesterinartige Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5° (KÖRNER, CORBETTA).

Phloretinsäureisoamylester $C_{14}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. Sehr dickflüssig. Siedet oberhalb 290° (HLASIWETZ).

Phloroglucid $C_{33}H_{32}O_{14}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phloretinsäure mit Phloroglucin auf 170—180° (HLASIWETZ, *A.* 119, 212). $4C_6H_6O_3 + C_9H_{10}O_3 = C_{33}H_{32}O_{14} + H_2O$. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Triphloretid $C_{27}H_{20}O_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phloretinsäure mit Phosphoroxychlorid. $3C_9H_{10}O_3 = C_{27}H_{26}O_7 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 172, 358). — Feine Blättchen (aus Eisessig). Kaum löslich in Wasser und heifsem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Aetzkali in Phloretinsäure über.

Phloretinsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Phloretinsäureäthylester und conc. Ammoniak (HLASIWETZ). — Kurze, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110—115°. Löslich in Alkohol und Aether.

Dibromphloretinsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phloretinsäure mit Brom (HLASIWETZ). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2$ (bei 120°). Prismatische Krystalle.

Dinitrophloretinsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen, je nachdem man concentrirte oder wässrige Salpetersäure auf Phloretinsäure einwirken lässt (HLASIWETZ).

1. a-Säure. *Darstellung.* Man trägt Phloretinsäure in kalt gehaltene Salpetersäure (von gewöhnlicher Stärke) ein. — Hellcitronengelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe. — $K_2.C_9H_6N_2O_7$ (bei 120°). Tief orangerothe Prismen. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid lichtbraune Flocken.

2. b-Säure. *Darstellung.* Man setzt tropfenweise Salpetersäure zu einer warmen, wässrigen Lösung von Phloretinsäure. — Dunkel-goldgelbe, stark glänzende Schuppen oder Blättchen. Von gleicher Löslichkeit wie die a-Säure. — $(NH_4)_2.C_9H_6N_2O_7$. Dunkelgelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Krystallwarzen. Leichter in Wasser löslich als das Baryumsalz der a-Säure.

Phloretinsulfonsäure $C_9H_{10}SO_6 = C_9H_9(SO_3H)O_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Phloretinsäure mit Schwefelsäureanhydrid (NACHBAUR, *J.* 1858, 271. — Sehr saurer Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2.C_9H_8SO_6$. — $Mg.A + 5H_2O$. Gummiartig. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Krystallinisch. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Rhomboëdrische (?) Krystalle, unlöslich in Alkohol.

9. **Isophloretinsäure.** *Bildung.* Isophloretin zerfällt beim Kochen mit sehr conc. Kalilauge in Phloroglucin und Isophloretinsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — Grofse Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Bleizucker nicht gefällt. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

10. **Säure aus Teucrin** — s. Glukoside.

B. Alkoholsäuren $C_9H_{10}O_3$. 1. **Acetophenonhydroxycarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetophenoncarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid dieser Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2205). — $Ag.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln; ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Silberoxyd und Anhydrid.

Anhydrid $C_9H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH-CH_3}_{CO-O}$. Dickes Oel. Erstarrt unter 0° und schmilzt bei Handwärme. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Dampfdichte = 74 (ber. = 74; H = 1). Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser, dabei in die Säure $C_9H_{10}O_3$ übergehend.

2. **α-Phenylmilchsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (ERLENMEYER, *B.* 13, 303). Beim Erhitzen von Benzyltartronsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ auf 160—180° (CONRAD, *A.* 209, 247). — Große, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Zerfällt oberhalb 130° in Ameisensäure und α-Toluylsäurealdehyd. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° entstehen CO, SO_2 und ein Condensationsprodukt des α-Toluylsäurealdehyds $C_{24}H_{20}O_2$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser (C.).

3. **β-Phenylmilchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Phenylchlormilchsäure mit Natriumamalgam (GLASER, *A.* 147, 86). Beim Kochen von (1 Thl.) Phenylbrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit (10 Thln.) Wasser (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 138) (Darstellung von β-Phenylmilchsäure.). — Prismen. Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Zerfällt bei 180° in Zimmtsäure und Wasser; ebenso beim Kochen mit Barytlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt rasch Spaltung ein in Wasser und Zimmtsäure und kleine Mengen Styrol C_8H_8, CO_2 und Styrolzimmtsäure $C_{17}H_{16}O_2$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). Verbindet sich äußerst leicht, durch einfaches Zusammenbringen, mit conc. Salzsäure, HBr, HJ zu Phenylchlorpropionsäure u. s. w.

Salze: GLASER; FITTIG, KAST, *A.* 206, 26. — $K.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (F., K.). Warzen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — $Ag.\bar{A}$. Weißer Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen.

Phenylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Durch Anlagern von unterchloriger Säure an Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ (GLASER, *A.* 147, 79). — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch eine auf 3—4° abgekühlte Lösung von 70 g Zimmtsäure und 80 g krystallisirter Soda in 2 l Wasser, bis die Lösung (auf Lackmus) bleichend wirkt. Dann wird das freie Chlor durch SO_2 entfernt, 150 ccm käuflicher Salzsäure zugegeben und nach mehrstündigem Stehen filtrirt. Man verdampft das Filtrat rasch über freiem Feuer und schüttelt die abermals filtrirte Flüssigkeit mit alkoholfreiem Aether aus. — Feine sechsseitige Blättchen (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Schmelzp.: 78—80°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 104°. Sehr unbeständig: verliert leicht das Chlor. Alkalien erzeugen Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$; mit Natriumamalgam entsteht Phenylmilchsäure. Verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure zu Phenyldichlorpropionsäure. —$Ag.C_9H_8ClO_3$. Krystallpulver. Aeußerst leicht zersetzbar durch Licht und Wärme.

Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser (GLASER, *A.* 147, 84). — Feine Blättchen (aus heißem Wasser). Hält $1H_2O$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 310). Schmilzt bei 120—122°, unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 125°. Leicht löslich in heißem Wasser und in siedendem Chloroform. Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung in HBr und Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$ (ERLENMEYER). Verbindet sich leicht mit HCl und HBr. — $Ag.C_9H_8BrO_3$. Krystallpulver.

Nitrophenylchlormilchsäuren $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$. a. o-Nitrophenylchlormilchsäure. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von o-Nitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge (BAEYER, *B.* 13, 2261). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, als weiße, krystallinische Masse gefällt. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Aether. Giebt mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge Indol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$.

b. p-Nitrophenylchlormilchsäure. Durch Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte

Lösung von p-Nitrozimmtsäure in verdünnter Sodalösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 142). — Kleine, flache, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Beständiger und in Wasser weniger löslich als Phenylchlormilchsäure.

4. **Atrolaktinsäure** $C_9H_{10}O_3 + {}^1/_2H_2O = CH_3.C(C_6H_5)(OH).CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$ (Additionsprodukt von HBr an Atropasäure) mit Sodalösung (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 153; FITTIG, KAST, *A.* 206, 24). Beim Erwärmen von Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 374). Beim Behandeln von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.CO.C_6H_5.HCN$ (= $CH_3.C(OH)CN.C_6H_5$) mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 14, 1353; TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). Durch Kochen von salzsaurer α-Amidohydratropasäure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumnitritlösung (Darstellung von Atrolaktinsäure) (TIEMANN, KÖHLER). — Breite Nadeln oder rhombische Tafeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 80—85°. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 90—91°, die wasserfreie Säure bei 93—94°. Leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heißem. Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140—150° zum größten Theile und beim bloßen Kochen mit Barytwasser völlig unverändert (Unterschied von Phenylmilchsäure). Spaltet sich beim Kochen mit starker Salzsäure in Wasser und Atropasäure (L., R.). Verbindet sich leicht mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu α-Bromhydratropasäure (F., K.)

Salze: FITTIG, WURSTER. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Drusen oder Krusten. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Drusen. Schwer löslich in kalten Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $CH_3.C(C_6H_5)(OH).CN$ — s. Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Vermischen von Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5 dargestellt) mit einer Lösung von KCN in 50procentigem Alkohol (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 2041). Beim Kochen mit Baryt geht das Nitril in die Säure über. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Bromhydratropasäureester mit Natriumalkoholat (RÜGHEIMER, *B.* 14, 447). — Kleine Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59,5—62°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Aether. Liefert beim Kochen mit HCl Atropasäure $C_9H_8O_2$.

Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3 = CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzol in ein, in der Kälte bereitetes, Gemisch von 1 Thl. Dibrombrenztraubensäure und 20 Thln. Vitriolöl (BÖTTINGER, B. 14, 1236). $C_3H_2Br_2O_3 + C_6H_6 = C_9H_8Br_2O_3$. Das Produkt wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Die Waschwasser geben beim Schütteln mit Aether noch ziemlich viel von der Säure. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, HBr und Bromacetophenon. $C_9H_8Br_2O_3 = CO_2 + HBr + C_6H_5.CO.CH_2Br$. Wird von Natriumamalgam in Atrolaktinsäure übergeführt. Starke Säure. — Der Aethylester ist ölig und wird sehr leicht durch verdünnte Sodalösung verseift.

5. **Tropasäure** $C_6H_5.CH(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Atropin spaltet sich beim Erwärmen mit Barytwasser in Tropasäure und Tropin. $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$ (LOSSEN, *A.* 138, 233). In gleicher Weise zerfällt das isomere Hyoscyamin (LADENBURG, *B.* 13, 254). Beim Erhitzen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Sodalösung auf 120° (SPIEGEL, *B.* 14, 237)oder beim Kochen mit Potaschelösung (Darstellung von Tropasäure) (MERLING, *A.* 209, 5). — *Darstellung.* Man erwärmt Atropin mit Barytwasser auf 60°, fällt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Tropasäure wird mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (KRAUT, *A.* 148, 238). — Scheidet sich aus der heißen, conc., wässrigen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in Tafeln ab. Schmelzp.: 117—118° (LOSSEN; FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 49 Thln. Wasser von 14,5° (LOSSEN), in jedem Verhältniss in heißem. Fast unlöslich in CS_2 und in kaltem Benzol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unverändert. Geht bei längerem Kochen mit Baryt in Atropasäure $C_9H_8O_2$ über. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° entsteht Isotropasäure $C_9H_8O_2$ (LOSSEN) und bei 180° Tropid. PCl_5 erzeugt Chlorhydratropasäurechlorid $C_9H_8ClO.Cl$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Viereckige Tafeln (LOSSEN). Rhombische Krystalle (ULRICH, *A.* 209, 6). Krystallisirt auch wasserfrei (KRAUT). Wandelt sich bei 220° in atropasaures, isatropasaures und kohlensaures Salz um (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; lässt sich aus heißem Wasser umkrystallisiren (L.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_2H_4O.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Unkrystallisirbarer Syrup.

Tropid $C_9H_8O_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tropasäure für sich auf 160° oder mit rauchender Salzsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 947). — Zähflüssiger Syrup. Wandelt sich beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60° theilweise wieder in Tropasäure um.

Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. *Bildung.* Durch Uebergiefsen von Atropasäure mit wässriger unterchloriger Säure (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 13, 377). — Krystalle. Schmelzp.: 128°—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisenfeile, in alkalischer Lösung, in Tropasäure über.

C. Säuren $C_9H_{10}O_3$ von unbekannter Constitution.

1. **Alorcinsäure** $C_9H_{10}O_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (neben Orcin und p-Oxybenzoësäure) beim Schmelzen von Aloë mit Aetznatron (WESELSKY, *A.* 167, 65). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. Soccotora-Aloë mit 3 Thln. Aetznatron in einer geräumigen eisernen Pfanne, bis der anfangs gebildete Schaum stark einsinkt, säuert die Schmelze mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und entfernt aus dem Rückstande die meiste p-Oxybenzoësäure durch Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser Säure versetzt man mit Wasser, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S und sättigt es mit $BaCO_3$. Durch Aether wird nun das Orcin ausgezogen und dann die Lösung aufs neue mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich noch etwas p-Oxybenzoësäure aus. Die Mutterlauge davon neutralisirt man mit $BaCO_3$, fällt fremde Beimengungen durch Bleizucker und dann durch Bleiessig Alorcinsäure. Der Niederschlag wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Säure durch Aether ausgezogen und dann der trocknen Destillation unterworfen. Es geht das Anhydrid über, welches man durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Alorcinsäure überführt. — Lange Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 97° und nach dem Trocknen im Vacuum, über H_2SO_4, bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die alkalischen Lösungen der Säure färben sich an der Luft intensiv kirschroth. Mit wenig eines Alkalihypochlorites tritt Purpurfärbung ein. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt beim Schmelzen mit 3 Thln. Aetzkali in Essigsäure und Orcin. $C_9H_{10}O_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_8O_2$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Längliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Alkohol.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 138°. Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, in Blättchen. Löst sich langsam in siedendem Wasser, dabei in Alorcinsäure übergehend. Rascher erfolgt die Umwandlung in Gegenwart von kohlensauren Alkalien.

Acetylalorcinsäure $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O = C_9H_9(C_2H_3O)O_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus Alorcinsäure und Acetylchlorid (WESELSKY). — Nadeln. Leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und Alorcinsäureanhydrid.

2. **Usnetinsäure** (Decarbousninsäure). *Vorkommen.* In kleiner Menge, neben Carbousninsäure $C_{19}H_{16}O_8$, in der Bartflechte (Usnea barbata *Hoffmann*) (HESSE, B. 10, 1326). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Chloroform, leicht in Aether, sehr leicht in kochendem Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Giebt, in alkalischer Lösung, mit wenig Natriumhypochlorit keine Färbung.

3. **Glycyphyllsäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von Glycyphyllin (s. indiff. Stoffe) mit KHO bei 250° (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 127—128°. Liefert beim Glühen mit Natronkalk einen phenolartigen Körper, der aber von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — $Ag.C_9H_9O_3$.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **o-Oxyphenylbuttersäure** $OH.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Propioncumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 432). — Undeutliche Krystalle; zuweilen durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine, durchsichtige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Dibromoxyphenyldibrombuttersäure $C_{10}H_8Br_4O_3$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{10}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_3Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Propioncumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 200°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich allmählich

beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kaltem Chloroform; leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkohol. Kaum löslich in kaltem Ammoniak.

2. **Methyläthylsalicylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 : C_2H_5$ 1:2:3:5) (?). *Bildung.* Durch Schmelzen der Sulfonsäure des s-Dimethyläthylbenzols $C_6H_2(CH_3)_2(C_2H_5)(SO_3H)$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 284). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147—149°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. *α*-**Oxycuminsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7$ = 1:2:4) (?). *Bildung.* Bei längerem Schmelzen von *α*-isocymolsulfonsaurem Natrium mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 12, 432). — Kleine, flache Prismen (aus Wasser), große Blätter (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 88°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. — Das Baryumsalz bildet kurze Prismen, die sich nur mäßig leicht in kaltem Wasser lösen.

Mit dieser Säure müsste die Oxycuminsäure identisch sein, welche CAHOURS (*A.* 109, 20) durch Behandeln von Amidocuminsäure mit salpetriger Säure dargestellt hat. — Dieselbe bildet kleine Prismen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Silbersalz: $Ag.C_{10}H_9O_3$.

4. *β*-**Oxycuminsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7$ = 1:3:4). *Bildung.* Durch längeres Schmelzen des *β*-isocymolsulfonsauren Natriums mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 12, 433). — Schmelzp.: 166—170°. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung.

5. **Cumophenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H(CO_2H : C_3H_7 : OH$ = 1:3:6). *Bildung.* Durch Behandeln von Cumophenol p-$C_6H_4(C_3H_7).OH$ mit Natrium und Kohlensäure (PATERNÒ, MAZZARA, *J.* 1878, 806). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus alkoholischem Wasser). Schmelzp.: 120,5°. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blättchen. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Weißer Niederschlag; löst sich wenig in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

6. **Isooxycuminsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7$ = 1:2:4). *Bildung.* Bei anhaltendem mäßigen Erhitzen von Carvacrol ($OH:C_3H_7:CH_3$ = 1:3:6) mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 1061). — Flache Nadeln oder kurze Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 190° in CO_2 und m-Propylphenol. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine rhombische Tafeln oder kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Nitroisooxycuminmethyläthersäure $C_{11}H_{13}NO_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Cymophenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 145—146°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$.

7. **Thymooxycuminsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7$ = 1:3:4). *Bildung.* Entsteht, neben Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$, Oxybenzoësäure u. a. Produkten, beim Schmelzen von Phenol mit Aetzkali (BARTH, *B.* 11, 1571). Aus Amidocuminsäure und salpetriger Säure (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1663). — *Darstellung.* Man schmilzt Thymol mit Aetzkali, säuert die Schmelze mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser krystallisirt, wobei sich zunächst die sehr schwer lösliche Oxyterephtalsäure abscheidet. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—143°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die kalt gesättigten Lösungen werden durch Eisenchlorid fast unmerklich getrübt. Wird nur in ganz concentrirter Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird von conc. Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Destillirt zum Theil unzersetzt und zerfällt anderntheils in Wasser und Anhydrid. Beim Glühen mit Aetzkalk entstehen phenolartige Körper (C_6H_6O und C_7H_8O?) und (in Kali unlösliche) anisolartige Körper ($C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$?). Geht bei längerem Schmelzen mit Aetzkali in Oxyterephtalsäure über, welche dann weiter in CO_2 und Oxybenzoësäure zerfällt. — $Na_2.C_{10}H_{10}O_3 + 1^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure, im Vacuum getrocknet). Zerfließliche Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_3$ (bei 110°). Große Blätter, die sehr leicht verwittern. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ (bei 130°). Krystallinische Massen. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Kleine Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (L., L.).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl. — Lange Prismen. Schmelzp.: 73—75° (BARTH).

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure bis zum Sieden und Auskochen des nicht flüchtigen Rückstandes mit Wasser (BARTH). — Amorph. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in Kalilauge. Geht beim Kochen mit Kali in Thymooxycuminsäure über.

Dibromthymooxycuminsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Verreiben der Säure mit Brom (BARTH). — Krystallinische Masse.

8. **o-Propylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Durch Behandeln von o-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 93—94°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Weißer Niederschlag.

9. **p-Propylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 98°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

B. Alkoholsäuren. 1. **p-Oxypropylbenzoësäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalsäure, bei der Oxydation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (R. MEYER, *B.* 11, 1283). — *Darstellung.* Man setzt zu der auf 100° erwärmten Lösung von 1 Thl. Cuminsäure in 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) so lange von einer ziemlich concentrirten Chamäleonlösung, in kleinen Antheilen, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Dann fügt man etwas Alkohol zu, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure wird von einer kleinen Menge Terephtalsäure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit. — Lange, dünne Prismen (aus nicht zu concentrirter, heißer, wässriger Lösung). Schmelzp.: 155—156°. In heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem; sehr leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (ROSICKI, MEYER, *B.* 11, 1791) und beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R., M., *B.* 11, 2172) in Propenylbenzoësäure $C_{10}H_9O_2$ über. Sogar beim Behandeln von Oxypropylbenzoësäure mit Holzgeist und Salzsäure entsteht nur Propenylbenzoësäuremethylester. Beim Glühen mit Kalk entstehen Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$ (?) und wenig p-Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Wird von Chromsäuregemisch zunächst zu Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$ und dann zu Terephtalsäure oxydirt.

Salze: MEYER, ROSICKI, *B.* 11, 1791. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt, ohne sich merklich zu lösen (M., *B.* 11, 1285). — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellblauer, amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3 + {}^1/_4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}SO_6(CO_2H : SO_3H : C_3H_6.OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von cymolsulfonsaurem Kalium (R. MEYER, BAUR, *B.* 13, 1495) oder von m-isocymol-α-sulfonsaurem Kalium (MEYER, BONER, *B.* 14, 1136, 2391) mit $KMnO_4$. — $K_2.C_{10}H_{10}SO_6 + 5H_2O$. Große, dicke, rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit $2H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht beim Abdampfen mit conc. Salzsäure in die Säure $C_{10}H_{10}SO_5$ (?) über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6$. Mikroskopische Blättchen. — $Pb.C_{10}H_{10}SO_6$. Aehnelt dem Baryumsalz.

2. **Oxypropylphenylameisensäure** $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Brompropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6Br$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) mit alkoholischem Kali erhielt CZUMPELIK (*B.* 3, 478) die Aethyläthersäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OC_2H_5)$. Vielleicht ist die zugehörige Säure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OH)$ identisch mit p-Oxypropylbenzoësäure.

3. **Methylbenzylglykolsäure** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Anlagern von CH_2O_2 (resp. Blausäure) an Methylbenzylketon. $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + CNH + 2H_2O = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.C_6H_5 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + NH_3$ (MICHAEL, GABRIEL, *B.* 12, 815). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° die Natriumdisulfitverbindung des Benzylmethylketons mit einem Gemisch von 1 Thl. KCN, 1 Thl. H_2O und 10 Thln. Alkohol, filtrirt dann von den Salzen ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure. — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97—99°. Sehr leicht löslich in lauem Wasser und Alkohol. Entwickelt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd, indem gleichzeitig Methylbenzylketon (?) entsteht.

Dibrommethylatrolaktinsäure (Dibrommethylbenzylglykolsäure?) $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6H_4.C(CHBr_2)(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Vermischen, im Kältege-

misch, von Dibrombrenztraubensäure mit Toluol und Vitriolöl. $C_3H_2Br_2O_3 + C_7H_8 = C_{10}H_{10}Br_2O_3$ (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Derbe Prismen (aus trocknem Aether); feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 163°. Wird von warmem Wasser in CO_2 und Methylacetophenonbromid $CH_3.CO.C_6H_4(CH_3).Br_2$ zerlegt. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (Methylbenzylglykolsäure?) über, die aus Wasser in vierseitigen Tafeln und aus $CHCl_3$ in nadelförmigen Tafeln krystallisirt.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **Oxyphenylvaleriansäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). **Methyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Butyrcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 438). — Dickes Oel. Destillirt gröfstentheils unzersetzt über. — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser.

Dibromoxyphenyldibromvalerianmethyläthersäure $C_{12}H_{12}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von α- oder β-Butyrcumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Sehr kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Schwer löslich in kochendem Ligroïn, fast gar nicht in kaltem.

2. **Thymotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H(CO_2H:OH:C_3H_7:CH_3 = 1:2:3:6)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ mit Natrium und Kohlensäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 205). — Kleine, seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 120°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Phosphorchlorid PCl_5 (2 Mol.) wirkt sehr lebhaft auf thymotinsaures Natrium ein. Behandelt man das auf 200° erhitzte Produkt mit kochendem Wasser, so wird eine Thymotinphosphorsäure ausgezogen, welche mit Eisenchlorid einen weifsen Niederschlag erzeugt. Dieses Eisensalz zerfällt beim Behandeln mit Schwefelammonium in FeS, Phosphorsäure und Thymotinsäure. Der von Thymotinphosphorsäure befreite Rückstand giebt an Natronlauge freie Thymotinsäure ab und hinterlässt Thymotid (NAQUET, *Bl.* 4, 92). — Thymotinsaures Baryum krystallisirt in Tafeln. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen flockigen, amorphen Niederschlag.

Thymotid $C_{11}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von thymotinsaurem Natrium mit PCl_5; beim Erhitzen von Thymotinsäure mit P_2O_5 auf 180° (NAQUET). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Thymotinsäure über.

3. **Carvakrotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H(CO_2H:C_3H_7:CH_3:OH = 1:2:5:6)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Carvakrol $OH.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ mit Natrium und Kohlensäure (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1089). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Durch Behandeln von Carvakrol (dargestellt aus Camphercymol) mit Natrium und Kohlensäure erhielten PATERNÒ und SPICA (*B.* 12, 384) eine Carvakrotinsäure, die bei 149—150° schmolz und daneben eine kleine Menge einer unter 100° schmelzenden Säure.

B. Alkoholsäuren. 1. **p-Propylphenylglykolsäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd $C_3H_7.C_6H_4.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (RAAB, *B.* 8, 1148). — *Darstellung.* In, mit Aether verdünntes, Cuminol wird KCy eingetragen, das Gemisch allmählich bei 0° mit der erforderlichen Menge rauchender Salzsäure versetzt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand trägt man in rauchende Salzsäure ein, lässt 1—2 Tage in gelinder Wärme stehen, verdünnt dann mit Wasser und destillirt. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Propylphenylglykolsäure wird durch Lösen in Soda gereinigt (PLÖSCHL, *B.* 14, 1316). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 158°. Löslich in 530 Thln. Wasser bei 21° (P.); leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Tafeln. — Pb.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Feine Nädelchen.

2. **α-Benzyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (EHRLICH, *A.* 187, 26). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Warzen. — $(C_{11}H_{13}O_3)Zn(OH)$. Flockiger Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{13}O_3.Cu(OH)$. Bläulichgrüner Niederschlag.

6. Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$. *Vorkommen.* Bei der Destillation der Alantwurzel (von

Inula Helenium) mit Wasser geht ein Gemenge von flüssigem Alantol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 200°) und Alantsäureanhydrid über. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird letzteres rein erhalten. Durch Erwärmen mit verd. Kalilauge geht es in Alantsäure über (KALLEN, *B.* 9, 155). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 90—91°, dabei in Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol. — Die Salze sind ziemlich unbeständig. Das Kaliumsalz nimmt an der Luft CO_2 auf und scheidet Anhydrid aus. — Das Baryumsalz bildet warzenförmige, in Wasser ziemlich lösliche Massen. — $Ag.C_{15}H_{21}O_3$. Kleine, silberglänzende Schüppchen.

Anhydrid $C_{15}H_{20}O_2$. Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 66°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°. Sublimirt leicht. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Chlorid $C_{15}H_{21}ClO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Alantsäure in absolutem Alkohol (KALLEN). — Grofse rhombische Tafeln. Schmilzt, unter Entwickelung von HCl, bei 140°. Verbindet sich mit Basen zu Salzen, die leicht Chlormetall abscheiden. Mit überschüssigem Aetzkali entsteht Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5$ (?).

Amid $C_{15}H_{21}O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Anhydrids in Alkohol (K.). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. Wird von Aetzkali in NH_3 und Alantsäure zerlegt. — $2C_{15}H_{23}NO_2.HCl$. Warzen; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(2C_{15}H_{23}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

CXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Analog den Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ der Fettreihe zerfallen auch die Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ in zwei Reihen, in ungesättigte Oxysäuren und in Ketonsäuren.

Die ungesättigten Oxysäuren enthalten doppelt gebundenen Kohlenstoff in der Seitenkette. Die Hydroxylgruppe kann im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art — ungesättigte Phenolsäuren — entstehen beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einem Fettsäurenatriumsalz und dem entsprechenden Fettsäureanhydrid:

$$OH.C_6H_4.CHO + (CH_3.CO)_2O = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_2H_3O + H_2O$$
$$= OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Wendet man überschüssiges Anhydrid an, so entsteht natürlich das entsprechende Säurederivat:

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + (C_2H_3O)_2O = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Gehört der angewandte Aldehyd der Orthoreihe an (z. B. Salicylaldehyd), so wird statt (oder neben) der ungesättigten Phenolsäure deren (inneres) Anhydrid gebildet (z. B. Cumarin):

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CH:CH} + H_2O.$$

Die ungesättigten Alkoholsäuren (mit Hydroxyl in der Seitenkette) entstehen beim Behandeln der (ungesättigten) Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Beide Arten von Oxysäuren sind fest, meist nicht unzersetzt flüchtig. Sie nehmen sehr leicht direkt Wasserstoff (und wahrscheinlich auch Brom) auf und gehen in die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ über. Die Oxysäuren sind einbasisch — zweiatomig. Der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Dergleichen Derivate sind namentlich bei den ungesättigten Phenolsäuren, die überhaupt viel beständiger als die Alkoholsäuren sind, in grofser Anzahl bekannt.

Beim Schmelzen mit Kali wird das Molekül der Oxysäuren an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gesprengt:

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + 2KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Die Ketonsäuren entstehen durch Oxydation der aromatischen Glykole oder der Alkoholsäuren:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) + O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_5.CO.CO_2H + H_2O.$$

Ferner durch Zerlegen der Säurecyanide mit Salzsäure, in der Kälte:

$$C_6H_5.CO.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_3.$$

Hierbei bleibt die Reaktion aber zum Theil bei der Bildung von Säureamid stehen:

$$C_6H_5.CO.CN + H_2O = C_6H_5.CO.CO.NH_2.$$

Zerlegt man das Säurenitril, in Gegenwart von Alkohol, so entsteht der entsprechende Ester:

$$C_6H_5CO.CN + C_2H_6O + HCl + H_2O = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Auch durch Einführen von aromatischen Alkoholradikalen $C_nH_{2n}O_5$ in Acetessigester oder dessen Homologe entstehen Ketonsäuren:

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(C_6H_5.CH_2).CO_2.C_2H_5.$$

Endlich erhält man auch Ketonsäureester durch Erhitzen von aromatischen Quecksilberverbindungen mit Oxalsäureesterchloriden:

$$ClCO.CO_2.C_2H_5 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.HgCl.$$

Die Ketonsäuren sind durchaus einbasisch. Sie nehmen Wassersoff auf und gehen in Alkoholsäuren über, aber sie verbinden sich nicht direkt mit Brom. Die Derivate des Acetessigesters mit aromtaischen Alkylen verhalten sich ganz ebenso wie die Alkylderivate des Acetessigesters und seiner Homologen in der Fettreihe.

1. **Benzoylameisensäure** (Phenylglyoxylsäure) $C_8H_6O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H$. *Bildung*. Durch Stehenlassen von Benzoylcyanid mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) in der Kälte. $C_6H_5.CO.CN + 2H_2O + HCl = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_4Cl$ (CLAISEN, *B.* 10, 430; HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 479). Bei der Oxydation von Styrolenalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ oder von Mandelsäure $C_8H_8O_3$ mit Salpetersäure (ZINCKE, HUNÄUS, *B.* 10, 1488). Bei der Oxydation von Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit alkalischer Chamäleonlösung (SPIEGEL, *B.* 14, 1689). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 35 Thln. Quecksilberphenyl mit 27 Thln. Oxalsäureäthylesterchlorid auf 150—160°. $Hg(C_6H_5)_2 + ClCO.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5HgCl$ (CLAISEN, MORLEY, *B.* 11, 1598). Der Isoamylester scheint gebildet zu werden beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Oxalisoamylesterchlorid mit $AlCl_3$ (ROSER, *B.* 14, 940). — *Darstellung.* Aus Benzylcyanid und HCl: CLAISEN, *B.* 10, 845. — Krystallinisch. Schmelzp.: 65—66°. In Wasser ungemein löslich; wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Wird aus den Salzen ölig gefällt und erstarrt im Exsiccator. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation, gröfstentheils in Benzoësäure und CO, theilweise auch in Bittermandelöl und CO_2 (CLAISEN, *B.* 10, 1666). Wird von Natriumamalgam in Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ übergeführt; geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,67) und amorphem Phosphor auf 160° glatt in α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ über (CLAISEN, *B.* 10, 847). Zersetzt sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl in CO und Benzoësäure zerlegt. Wird von kochender verdünnter Salpetersäure nur langsam zu Benzoësäure oxydirt. Auch bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Benzoësäure. Das trockne Silbersalz wird von Brom in CO_2, AgBr und Benzoësäure gespalten (CLAISEN, *B.* 12, 631). Fügt man zu einer Lösung von Benzoylameisensäure in Benzol conc. Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch bald eine tiefrothe, später intensiv blauviolette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über (charakteristische Reaktion) (CLAISEN, *B.* 12, 1505).

Salze: CLAISEN, B. 12, 627. — $NH_4.C_8H_5O_3$. Breite Blätter. — Na.Ā (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Prismen. — K.Ā + H_2O. Dünne quadratische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Flache Prismen. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$. Flache Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Unlöslich in Alkohol. — Zn.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine Prismen; in Wasser leicht löslich. — Pb.$Ā_2$. Krystallinischer Niederschlag. Hält $1H_2O$ (HÜBNER, BUCHKA). — Cu.$Ā_2$. Kleine grüne Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 160—170°. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in flachen Prismen.

Die Ester werden durch Sättigen der Lösung von Benzylameisensäure in Alkoholen mit Salzsäuregas erhalten. Sie verbinden sich mit Natriumdisulfit zu krystallisirten Verbindungen, die von Salzsäure leicht zerlegt werden. PCl_5 erzeugt Ester der Phenyldichloressigsäure. $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (CLAISEN, *B.* 12, 629).

Methylester $C_9H_8O_3 = CH_3.C_8H_5O_3$. Siedep.: 246—248° (CLAISEN).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5.C_8H_5O_3$. Siedep.: 256—257° (CL.). Spec. Gew. = 1,1210 bei 17,5°. Siedep.: 151—154° bei 30—40 mm (CLAISEN, MORLEY).

Normalpropylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_7.C_8H_5O_3$. Siedep.: 174° bei 60 mm (CLAISEN).

Isobutylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_4H_9.C_8H_5O_3$. Siedep.: 170—174° bei 38 mm (CL.).

Isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_5H_{11}.C_8H_5O_3$. Siedep.: 179—182° bei 40 mm (CL.).

Amid $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylameisensäure, beim Behandeln von Benzoylcyanid mit starker Salzsäure (CLAISEN, *B.* 10, 1663).

α-Amid. *Darstellung.* Man löst Benzoylcyanid in kalter (bei 0° gesättigter) Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 633). — Blättchen oder flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in NH_3 und Benzoylameisensäure. Destillirt fast unzersetzt.

β-Amidhydrat $C_8H_7NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Das *α*-Amid wird aus der Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali durch CO_2 als Hydrat gefällt. — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 64—65°. Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 50—60°. Geht beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus kaltem absolutem Alkohol in das wasserfreie *α*-Amid über.

γ-Amid $(C_8H_7O_2N)_2$ = $C_6H_5.C.CO.NH_2$ / O O / $C_6H_5.C.CO.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Eintropfen der alkalischen Lösung des *α*-Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure. [Gießt man umgekehrt Salzsäure in die alkalische Lösung bis zur Neutralisation, so wird nur das Hydrat (*β*-Amid) gefällt (CLAISEN, *B.* 12, 635)]. — Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 134—135°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzem Schmelzen in *α*-Amid über. Wird die Lösung des *γ*-Amids in Alkali mit CO_2 gesättigt, so fällt *β*-Amid aus. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in NH_3 und Benzoylameisensäure.

Nitrobenzoylameisensäuren $C_8H_5NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* Das Amid dieser Säure ensteht bei längerem Stehen von o-Nitrobenzoylcyanid $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Die Lösung des Amids in verdünnter Kalilauge wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwickelung von NH_3 aufhört, dann mit HCl angesäuert und die freie Nitrobenzoylameisensäure mit Aether ausgezogen. — Lange, haarfeine Nadeln. Bleibt oft lange flüssig. Schmelzp.: 46—47°. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122—123°. Löst sich in jedem Verhältniss in warmem Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 1945). Geht beim Behandeln mit Eisenvitriol und Natronlauge in Isatin $C_6H_4\langle{NH \atop CO}\rangle CO$ über. Verhält sich gegen Benzol und Schwefelsäure wie Benzoylameisensäure.

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 189°. Wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 1115.

2. m-Säure. *Bildung.* Durch Erwärmen des Amids mit verdünnter Kalilauge (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1945). — Kleine, kurze Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Benzol und Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Benzoylameisensäure. Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter. — $Ba(C_8H_4NO_5)_2 + H_2O$. Warzig gruppirte Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heißem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Warzen.

Aethylester $C_{10}H_9NO_5 = C_8H_4NO_5.C_2H_5$. Dickes Oel. Erstarrt langsam im Exsiccator (CL., TH.)..

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_8H_4NO_4.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzoësäure, beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Theilen Benzoylameisensäureamid und KNO_3 in 10 Thln. auf —10° abgekühltes Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1187). — *Darstellung.* Durch Stehenlassen von m-Nitrobenzoylcyanid (s. m-Nitrobenzoësäure) mit höchst conc. Schwefelsäure (C., Th.). — Flache Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 151—152°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Aether, leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und siedendem Wasser. Löst sich in verd. Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

Nitril $C_8H_4N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 1115.

o-Amidobenzoylameisensäure (o-Amidophenylglyoxylsäure, Isatinsäure) $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoylameisensäure mit Natronlauge und Eisenvitriol (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Beim Behandeln ihres Anhydrids (Isatin) mit festen Alkalien (ERDMANN, *J. pr.* 24, 13; LAURENT, *J. pr.* 24, 435). — Die freie Isatinsäure, durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S nnd Verdunsten der Lösung im Vacuum bereitet, bildet ein weißes, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst. Sehr unbeständig; die wässrige

Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). — Das Kaliumsalz, durch Kochen von Isatin und Kalilauge dargestellt, bildet hellgelbe Krystalle. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2$ (bei 150°) wird durch Abdampfen von Isatin mit Barytwasser in schwer löslichen Blättchen erhalten, die in heißem Wasser nicht löslicher sind als in kaltem (L.). — Ag.Ā. Gelbe Prismen.

Acetylisatinsäure $C_{10}H_9NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Auflösen von Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge und Fällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Isatin ab. Wird von Natriumamalgam zu Acetylhydrindinsäure reducirt. Alkalien wirken zersetzend ein. — Das Blei- und Silbersalz sind weiße Niederschläge.

Chlorisatinsäure $C_8H_6ClNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorisatin mit Kalilauge. — Höchst unbeständig; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, schon in der Kälte in Chlorisatin und Wasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 339; 24, 5). — $K.C_8H_5ClNO_3$. Blassgelbe Schuppen oder flache, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.Ā_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in blassgelben Nadeln und mit $3H_2O$ in tiefgoldgelben Blättern. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Bleizucker einen gelatinösen, gelben Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch und scharlachroth wird. — Ag.Ā. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln.

Dichlorisatinsäure $C_8H_5Cl_2NO_3$. *Bildung.* Durch Auflösen von Dichlorisatin in heißer Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 348; 24, 9). — Gelbes Pulver, ziemlich löslich in Wasser. Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser auf 60° in Dichlorisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Cl_2NO_3 + H_2O$. Blassgelbe, metallglänzende Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Goldglänzende Nadeln oder schmale Blättchen. — $Cu.Ā_2$. Wird zunächst als braunrother Niederschlag erhalten, der sich bald in ein carmoisinrothes Krystallpulver umwandelt. — Ag.Ā. Kleine gelbliche Nadeln (aus heißem Wasser).

Bromisatinsäure $C_8H_6BrNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit Kalilauge (GERICKE, *Z.* 1865, 591). — Die freie Säure zerfällt sofort in Bromisatin und Wasser. — $Na.C_8H_5BrNO_3$. Kleine, gelbliche Nadeln. — K.Ā. Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). — $Ba.Ā_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Prismen; krystallisirt auch mit $1H_2O$ (oder $2H_2O$?) in dunkelgelben Tafeln und Nadeln. — $Zn.Ā_2 + 2H_2O$. Bräunlicher Niederschlag, der sich in rothe Krystallkörner umwandelt. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, der sich bald in ein scharlachrothes Krystallpulver umwandelt. — $Cu.Ā_2 + 2H_2O$. Brauner Niederschlag, der bald blutroth und körnig wird. — Ag.Ā. Kleine, hellgelbe, gekrümmte Nadeln (aus heißem Wasser).

Dibromisatinsäure $C_8H_5Br_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibromisatin mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Krystallpulver; zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dibromisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Br_2NO_3 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln.

Sulfoisatinsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatinsulfonsäure $C_8H_5NSO_5$ mit überschüssigem Alkali (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 12). — Die Salze sind hell citronengelb gefärbt. Sie werden nicht durch Essigsäure zerlegt, Mineralsäuren bewirken aber sofortige Umwandlung in Isatinsulfonsäure. — $K_2.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Wachsgelbe Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.Ā + 3H_2O$. Lange, seideglänzende, citronengelbe Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.Ā + 1^1/_2H_2O$. Feine, dunkelgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.Ā + 1^1/_2H_2O$. Kleine, blassgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Anhydrid der o-Amidobenzoylameisensäure (Isatin) $C_8H_5NO_2$ oder $(C_8H_5NO_2)_2$ $= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-CO-CO\\CO-CO\ .\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Indigo durch Salpetersäure oder Chromsäure (ERDMANN, *J. pr.* 24, 11; LAURENT, *J. pr.* 25, 434). Durch Behandeln von Amidooxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid (BAEYER, *B.* 11, 1228). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(NH_2)\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + NH_3$. Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C \vdots C.CO_2H = C_8H_5NO_2 + CO_2$. Die Lösung der mit Nitrophenylpropiolsäure isomeren Isatogensäure in H_2SO_4 hält, nach dem Zusatz von Wasser, sehr bald Isatin (BAEYER, *B.* 14, 1742). Bei der Oxydation von Carbostyryl C_9H_7NO mit alkalischer Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1921). — *Darstellung.* 500 g fein geriebener Indigo werden in einer geräumigen Schale mit $1^1/_2$ l Wasser zum Kochen erhitzt, das Feuer entfernt und in kurzen Zwischenräumen 320 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (wenn der Indigo 45% Indigblau enthielt, 350 g Säure bei einem Indigblaugehalte von 50%) zugesetzt. Man filtrirt heiß und benutzt die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Isatin zum Auskochen des

Rückstandes (KNOP, *J.* 1865, 580). Zur Reinigung löst man das Isatin in Kalilauge, fügt Salzsäure hinzu, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, filtrirt dann und fällt durch mehr Salzsäure und Erwärmen alles Isatin aus (HOFMANN, *A.*, 53, 11). — 50 g sehr fein geriebener Indigo (mit 60—70% Indigblau) wird mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, zum Kochen erhitzt und allmählich mit einer wässrigen Lösung von 30 g CrO_3 versetzt. Man kocht zuletzt, bis sich große Blasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, filtrirt heiß und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Das in den Mutterlaugen enthaltene Isatin kann durch Schütteln mit Alkohol ausgezogen werden (SOMMARUGA, *A.* 190, 369). Ausbeute: 16—18% vom Indigo. — Man kocht o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder Erden (BAEYER). Gelbrothe, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 477). Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, haftenden Geruch. — Wird von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit schwächerer Säure entsteht Nitrosalicylsäure (HOFMANN, *A.* 53, 11). Letztere Säure entsteht auch wenn salpetrige Säure auf, in Wasser vertheiltes, Isatin einwirkt (HOFMANN, *A.* 115, 280), während mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, Benzoësäure gebildet wird (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 4). Beim Schmelzen von Isatin mit Kali tritt Anilin auf (HOFMANN). Chlor und Brom wirken substituirend; die erhaltenen Substitutionsprodukte zeigen die vollkommenste Analogie, im Verhalten, mit dem Isatin. Reduktionsmittel wirken lebhaft auf Isatin ein; in kalter essigsaurer Lösung wird es von Zinkstaub zu Hydroisatin $C_8H_7NO_2$ (?) reducirt, das aber sehr unbeständig ist, denn beim Stehen der entfärbten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen, tritt wieder Färbung und Bildung von Isatin ein. Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Isatin mit Zinkstaub und etwas Salzsäure wird Dioxindol $C_8H_7NO_2$ gebildet. Wendet man bei dieser Reaktion weniger Wasser an, als zum Lösen alles Isatins erforderlich ist, so entsteht Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (BAEYER, *B.* 12, 1309). Natriumamalgam reducirt zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Isatin; Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure reduciren zu Isatyd. Mit H_2S entsteht Dithioisatyd. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) bildet bei 100° zunächst auch Isatyd; erhitzt man auf 140°, so entstehen Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629). Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf Isatin; mit Alkalidisulfiten verbindet sich Isatin nach Art der Aldehyde. PCl_5 erzeugt Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Wird die Lösung von Isatin in viel Vitriolöl mit Benzol geschüttelt, so färbt sich dieselbe blau, durch Bildung von Indophenin (empfindliche Reaktion auf Benzol und Isatin). Der Wasserstoff in der Imidgruppe des Isatins kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden. Die salzartigen Verbindungen, besonders jene der Alkalien und Erden, sind sehr unbeständig und gehen, beim Erwärmen mit Wasser, sofort in isatinsaure Salze über.

Salze: LAURENT, *J. pr.* 35, 108. — Isatin löst sich in concentrirter, kalter Kalilauge mit intensiv violettrother Farbe, unter Bildung von Isatinkalium. Durch Zusatz von Wasser oder Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Isatinsäure). — $(C_8H_4NO_2)_2.Cu(N_2H_6)$. Wird als brauner Niederschlag erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Isatinlösung mit Kupferacetat (LAURENT). — $Ag.C_8H_4NO_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von Isatin oder Isatinalkalidisulfit mit $AgNO_3$ und NH_3 (LAURENT). — Rother Niederschlag. In Gegenwart von überschüssigem Ammoniak entsteht $C_8H_4NO_2.NH_3(Ag)$ (L.).

Acetylisatin $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4(CO)_2.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Kochen von 1 Thl. Isatin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 11, 585). — Gelbe, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Salzsäure, in Isatin und Essigsäure gespalten. Löslich in kalter Natronlauge unter Bildung von Acetylisatinsäure; beim Erwärmen entsteht Isatinsäure.

Benzoylisatin $C_{15}H_9NO_3 = C_8H_4(C_7H_5O)NO_2$. *Bildung.* Aus Isatin und Benzoylchlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 558). — Dunkelbraun.

Isatinschweflige Säure $C_8H_5NO_2.SO_3H_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Die Salze bilden sich beim Kochen von Isatin mit Alkalidisulfiten oder beim Abdampfen einer mit SO_2 gesättigten Lösung von isatinsaurem Kalium. Die Salze werden von Salzsäure, in der Kälte, langsam zersetzt, in der Wärme tritt sofort Spaltung in SO_2 und Isatin ein (LAURENT, *J. pr.* 25, 2; 28, 337). — $C_8H_5NO_2.NH_4.HSO_3$. Blassgelbe, rhomboïdale Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem. — $C_8H_5NO_2.KHSO_3 + 2H_2O$. Große, blassgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Reagirt neutral. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag von Isatin und Bleisulfit.

Die Verbindungen des Isatins mit den Disulfiten einsäuriger Alkoholbasen (Verbindung mit Isoamylamindisulfit $C_8H_5NO_2.C_5H_{11}(NH_2).H_2SO_3$, mit Anilindisulfit $C_8H_5NO_2.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$) krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren und

Alkalien bewirken sofortige Spaltung. Beim Erhitzen entweicht SO_2 und man erhält die Einwirkungsprodukte der Basen auf Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 49).

Verbindung von Isatin mit Glycindisulfit: SCHIFF, *A.* 210, 126.

Isatamidobenzoësäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Isatin mit m-Amidobenzoësäure und starkem Alkohol (SCHIFF, *A.* 210, 121). $C_8H_5NO_2 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. — Harte, gelbe Krystalle. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung und Bildung von Phenylimesatin bei 251—253°.

Isatinchlorid $C_8H_4ClNO = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl$. *Darstellung.* Man erwärmt 5 g Isatin mit 6—7 g PCl_5 und 8—10 g Benzol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mit Ligroïn gewaschen (BAEYER, *B.* 12, 456). — Braune Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 180°. Leicht löslich in Aether mit blauer Farbe, ebenso in Alkohol, Eisessig und heifsem Benzol, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft. Wird von Kali in Isatin übergeführt (BAEYER, *B.* 11, 1296). Wandelt sich beim Behandeln mit HJ oder mit Zinkstaub und Essigsäure in Indigblau um.

Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilten Indigo oder Isatin (ERDMANN, *J. pr.* 19, 337; 24, 5; LAURENT, *A.* 48, 269). — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlichte durch, in siedendem Wasser suspendirtes, Isatin Chlor (HOFMANN, *A.* 53, 12). — Orangegelbe, vierseitige Prismen; isomorph mit Isatin. Löslich in 1000 Thln. Wasser bei 0°, in mehr als 200 Thln. kochenden Wassers, in 220 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,83) bei 14° (E.). Ertheilt der Haut einen unangenehmen Geruch. Giebt mit Schwefelammonium Chlorisatyd. Beim Einleiten von H_2S in eine Chlorisatinlösung werden Schwefel und ein farbloser Körper (Dichlorperthioisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2S_4$?) gefällt (E.). Liefert bei der Destillation mit Kali Chloranilin (HOFMANN).

Chlorisatin löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe, unter Bildung von Chlorisatinkalium. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Chlorisatinsäure). — Mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 erhält man ein carminrothes Pulver $Ag.C_8H_3ClNO_2$; bei überschüssigem Ammoniak wird $C_8H_3ClNO_2.NH_3.Ag$ gebildet (L.). — $C_8H_4ClNO_2.KHSO_3$. Strohgelbe, faserige Lamellen (L.).

Dichlorisatin $C_8H_3Cl_2NO_2$. *Darstellung.* Wie bei Chlorisatin (LAURENT; ERDMANN, *J. pr.* 19, 346; vgl. 22, 270; 24, 7). — Kleine, morgenrothe, glänzende Nadeln und Blättchen. In Alkohol viel leichter löslich als Monochlorisatin (löslich bei 14° in 30 Thln. Weingeist vom spec. Gew. = 0,83) (E.). Löst sich in kalter Kalilauge mit tiefrother Farbe, die beim Erhitzen blassgelb wird. Liefert bei der Destillation mit Kali Dichloranilin (HOFMANN). — $C_8H_3Cl_2NO_2.KHSO_3$. Lichtgelbe, kleine Nadeln; wenig löslich in siedendem Wasser (L.).

Bromisatin $C_8H_4BrNO_2$. *Darstellung.* Aus Isatin und Bromwasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 358; HOFMANN, *A.* 53, 40). — Glänzende Prismen. Gleicht ganz dem Chlorisatin. Wird von Kalilauge, in der Kälte, in Bromisatinsäure übergeführt. Bei der Destillation mit Kali entsteht Bromanilin.

Bromisatinchlorid $C_8H_3ClBrNO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit PCl_5 und Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Rothbraune, glänzende Nädelchen. Leicht löslich, mit rothbrauner Farbe, in heifsem Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit HJ in Bromindigo über.

Dibromisatin $C_8H_3Br_2NO_2$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol); isomorph mit Isatin. Löst sich in Kalilauge mit rother Farbe; geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Dibromisatinsäure über (ERDMANN; LAURENT). Liefert bei der Destillation mit Kali Dibromanilin (HOFMANN). — $C_8H_3Br_2NO_2.KHSO_3$. Gelb; sehr wenig löslich in Wasser (L.).

Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Salpeter in die, im Kältegemisch befindliche, Lösung von 1 Thl. Isatin in 10 Thln. Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach einigen Stunden, mit Eis (BAEYER, *B.* 12, 1312). — Kleine, rosettenartig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Kali mit rothgelber Farbe, die beim Erwärmen nicht heller wird.

Isatinsulfonsäure $C_8H_4NO_2(SO_3H) + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Indigblausulfonsäure (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 1). — *Darstellung.* Man trägt in eine kochende Lösung von 18 Thln. Indigcarmin in 18 Thln. Wasser und 1—2 Thln. H_2SO_4 allmählich so lange (1 Thl.) $K_2Cr_2O_7$ ein, als noch Entfärbung erfolgt. Man filtrirt heifs und setzt zum Filtrat KNO_3; es fällt isatinsulfonsaures Kalium aus, das man in heifsem Wasser löst und so lange mit Barytwasser versetzt, bis die Lösung farblos wird. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 entfernt und durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 isatinsulfonsaures Kalium erhalten. Giebt man aber zur Lösung (1 Mol.) HCl und erwärmt, so scheidet sich isatinsulfonsaures Baryum ab. — Gelbe, seideglänzende, krystallinische Masse. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Kräftige Säure. Sehr beständig; wird von kochen-

der Salpetersäure nicht angegriffen; Königswasser (oder HCl und $KClO_3$) erzeugt langsam Chloranil. HJ wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht Hydrindindisulfonsäure. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder Erden in Sulfoisatinsäure (S. 1478) über. — $NH_4.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Glänzende, hochgelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Hochrothe Tafeln; wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl gefällt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kaliumsalze fast völlig ausgefällt. Zersetzt sich erst oberhalb 180°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln; ziemlich schwer löslich Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Scharlachrothes Pulver, aus kleinen Blättchen und Schuppen bestehend. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Charakteristisches Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Honiggelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Isatins. Leitet man Ammoniakgas durch eine kochende Lösung von Isatin in absolutem Weingeist, so bildet sich Imesatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). Die Darstellung dieses Körpers gelang SOMMARUGA und REICHARDT (*B.* 10, 432) nicht. Wendet man wässrigen Alkohol an, so entstehen Isatimid, Imasatin, Isatilim und Amisatin (LAURENT, *J. pr.* 35, 121). Aus Isatin und wässrigem Ammoniak wird Isamsäure gebildet (LAURENT, *J. pr.* 25, 462). Beim Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, erhält man Diimidoisatin, Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 371).

1. **Imesatin** $C_8H_6N_2O$. *Bildung.* Man leitet durch, in Aether suspendirtes, Isatin Ammoniakgas (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). $C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O$. — Dunkelgelbe, gerade Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Isatin.

Chlorimesatin $C_8H_5ClN_2O$. *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas durch eine siedende Lösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol (LAURENT). — Gelbe, sechsseitige, prismatische Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Kali mit rother Farbe.

Bromimesatin $C_8H_5BrN_2O$. Gelblichbraune, mikroskopische Krystalle (GERICKE, *Z.* 1865, 593).

Isoamylimesatin $C_{13}H_{16}N_2O = C_8H_5(C_5H_{11})N_2O$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 53). — Gelbes Krystallpulver (aus Aether). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt sehr leicht in Isoamylamin und Isatin.

Phenylimesatin $C_{14}H_{10}N_2O = C_8H_5(C_6H_5)N_2O$. *Bildung.* Aus Isatin und Anilin (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541); beim Erhitzen von Isatinanilindisulfit (SCHIFF).

Durch Behandeln von Isatin mit Chlor- und Bromanilin (Nitranilin verbindet sich nicht mit Isatin) stellte ENGELHARDT **Chlorphenylimesatin** $C_{14}H_9ClN_2O$ und **Bromphenylimesatin** $C_{14}H_9BrN_2O$ dar. Dieselben bildeten — wie auch das Phenylimesatin — gelbe oder rothgelbe Nadeln, die sich leicht in heißem Weingeist lösten.

Aethylphenylimesatin $C_{24}H_{25}N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isatin mit Aethylanilin und Alkohol (SCHIFF). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.NH(C_2H_5) = C_{24}H_{25}N_3O + H_2O$. — Gelbes Pulver oder Blättchen. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Säuren, Alkalien oder heißem Wasser in Isatin und Aethylanilin gespalten.

2. **Imasatin** $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Man erwärmt Isatin gelinde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist und leitet Ammoniakgas hindurch, bis Alles gelöst ist (LAURENT, *J. pr.* 25, 459; 35, 114; vrgl. SOMMARUGA, REICHARDT, *B.* 10, 433). $2C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}N_3O_3 + H_2O$. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch Säuren oder Salmiak gefällt. Wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen.

Dichlorimasatin $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$. *Bildung.* Aus Chlorisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Hellrothes Pulver.

Dibromimasatin $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$. *Darstellung.* Aus Bromisatin und alkoholischem Ammoniak (GERICKE, *Z.* 1865, 593). — Bräunlichgelbe, krystallinische Masse. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol; löst sich etwas in siedendem Wasser unter Entwickelung von NH_3.

Tetrabromimasatin $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$. *Bildung.* Aus Dibromisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge.

3. **Isatimid** $C_{24}H_{17}N_5O_4$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Imasatin erhalten und scheidet sich beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge ab. Durch Auflösen in kochendem, ammoniakhaltigem Weingeist wird es von beigemengtem Imasatin befreit (LAURENT, *J. pr.* 35, 122). $3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{17}N_5O_4 + 2H_2O$.

— Gelbe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Kali unter Ammoniakentwickelung.

4. **Isatilim** $C_{24}H_{16}N_4O_5$. *Bildung.* Scheidet sich beim Eindampfen, aus dem alkoholischen Filtrat von der Darstellung des Isatimids, ab (LAURENT). — Gelbe, amorphe Flocken. Löslich in Kali.

5. **Amisatin** $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$. *Bildung.* Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Isatilims durch Wasser gefällt (LAURENT). — Mikroskopische Nadeln, unlöslich in Alkohol, löslich in alkoholischem Kali.

6. **Isamsäure** $C_{16}H_{13}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Abdampfen von isatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 25, 462; 35, 115). $2C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_{16}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man verdampft die Lösung von isatinsaurem Ammoniak (erhalten durch Vermischen von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat) zum Syrup, kocht denselben mit Alkohol aus und fällt die alkoholische Lösung mit HCl. — Rhomboïdale Lamellen von der Farbe des sublimirten Quecksilberjodids oder rubinrothe, dicke hexagonale Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in violetten Krystallen ab, die mit Wasser in Berührung roth werden. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in NH_3 und Isatin. Das Ammoniaksalz geht beim Erhitzen in Isamid über. — $Ba(C_{16}H_{12}N_3O_4)_2$. Goldgelbe Schuppen. — Ag.Ā. Niederschlag.

Dichlorisamsäure $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. *Bildung.* Durch Verdampfen von chlorisatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 118). — Rothe, mikroskopische Säulen. In Alkohol und Aether leichter löslich als Isamsäure. Löst sich in Säuren mit violetter Farbe.

Tetrachlorisamsäure $C_{16}H_9Cl_4N_3O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorisamid mit Alkohol (LAURENT). — $Ag.C_{16}H_8Cl_4N_3O_4$. Gelbe Flocken.

Dibromisamsäure $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromisamid in Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (GERICKE, *Z.* 1865, 594). — Rothes Pulver, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Bromisatinsäure. — $K.C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$. Kleine, hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle.

7. **Isamid** (Amasatin) $C_{16}H_{14}N_4O_3$. *Bildung.* Bildet sich, neben Isamsäure, bei der Einwirkung von NH_3 auf Isatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 460) und wird am besten dargestellt durch Verdampfen der Lösung von isamsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 117). $C_{16}H_{13}N_3O_4.NH_3 = C_{16}H_{14}N_4O_3 + H_2O$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünntem Ammoniak, sehr wenig löslich in Weingeist. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich sehr leicht, mit violetter Farbe, in Salzsäure, dabei in Isamsäure übergehend. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, in NH_3 und Isamsäure gespalten.

Dichlorisamid $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$. *Bildung.* Wird durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von chlorisamsaurem Ammoniak als gelbes Pulver erhalten (LAURENT, *J. pr.* 35, 119).

Tetrachlorisamid $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_3$. *Bildung.* Durch Abdampfen von dichlorisatinsaurem Ammoniak (L.).

Dibromisamid $C_{16}H_{12}Br_2N_4O_3$ (?). *Darstellung.* Durch Abdampfen von bromisatinsaurem Ammoniak bis zur Teigconsistenz (GERICKE). — Orangegelb; fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

8. **Diimidoisatin** (Isatindiamid) $C_{16}H_{12}N_4O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C(NH) \\ NH.C_6H_4.CO.C(NH) \end{matrix}$ (?) (Isomer mit Imesatin). *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100°. $2C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von je 10—12 g Isatin in Alkohol (von 96—98 %) wird mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und dann, in zugeschmolzenen Röhren, 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man erhitzt den Röhreninhalt zum Kochen, filtrirt und hat nun im Filtrate Desoxyimidoisatin, auf dem Filter Diimidoisatin und Oxydiimidodiamidoisatin. Man wäscht das Gemenge mit kaltem, ammoniakhaltigen Alkohol und trennt beide Körper durch Wasser oder Alkohol, in welchem sich Diimidoisatin viel schwerer löst. Man löst dasselbe in sehr verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die ersten Anschüsse des Sulfates und zerlegt die späteren durch NH_3 (SOMMARUGA, *A.* 190, 371; vrgl. *A.* 194, 86; *B.* 12, 980). — Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in NH_3 und Monamidoisatin. Wird von Natriumamalgam zu Dihydromonamidoisatin reducirt. Das Gemenge von Zinn und Salzsäure wirkt nur sehr wenig ein. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sehr beständig sind. Das Sulfat bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert (S., *M.* 1, 578). Mit salpetriger

Säure entsteht nur etwas Monamidoisatin. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl$. Eigelbes Krystallpulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HNO_3$. Eigelbe Nadeln. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz (S., *A.* 194, 87). — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2CrO_4$. Orangerothes Krystallpulver (S., *A.* 194, 88).

Monamidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diimidoisatin mit verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SOMMARUGA, *M.* 1, 579). $C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = C_{16}H_{11}N_3O_3 + NH_3$. — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250—252°. Kaum löslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und Alkalien. Wird von Natriumamalgam in Dihydromonamidoisatin übergeführt. Verbindet sich mit Basen. — $NH_4.C_{16}H_{10}N_3O_3$. Silberglänzende Schüppchen. — K.Ä + $1^1/_2H_2O$. Silberglänzende Nadeln oder Blättchen.

Dihydromonamidoisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diimidoisatin oder Monamidoisatin mit Natriumamalgam (SOMMARUGA, *A.* 194, 88). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser und Aether. Schmelzp.: 213°. Wird beim Kochen mit HgO oder mit Eisenchloridlösung zu Monamidoisatin oxydirt (S., *M.*, 1, 582). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) im Rohr auf 100°. — $Na.C_{16}H_{12}N_3O_3$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — K.Ä. Breite, silberglänzende Nadeln.

9. **Oxydiimidodiamidoisatin** $C_{16}H_{14}N_6O_3$. *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100°. $8C_8H_5NO_2 + 7NH_3 = C_{16}H_{14}N_6O_3 + 3C_{16}H_{11}N_3O_2$ (Desoxyimidoisatin) + $7H_2O$. — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260° und schmilzt bei 295—300°. Löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Alkalien, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch NH_3 nicht gefällt (SOMMARUGA, *A.* 190, 377). Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam in NH_3 und Diamidohydrindinsäure. — Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren; ihre Lösungen zeigen eine intensive blaurothe Fluorescenz (S., *A.* 194, 92). — $C_{16}H_{14}N_6O_3.HNO_3$. Krystallkörner; reichlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{16}H_{14}N_6O_3.H_2SO_4$. Gerade Prismen. In kaltem Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Diamidohydrindinsäure $C_{16}H_{16}N_4O_3$. *Bildung.* Man kocht Oxydiimidodiamidoisatin mit Wasser und 3procentigem Natriumamalgam, so lange noch NH_3 entweicht, fällt dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (SOMMARUGA, *A.* 194, 95). $C_{16}H_{14}N_6O_3 + 10H = C_{16}H_{16}N_4O_2 + H_2O + 2NH_3$. — Krystallkörner. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 215—217°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt zu

Diimidohydrindincarbonsäure $C_{16}H_{12}N_4O_4$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Bleibt bei 300° unverändert. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien CO_2.

10. **Desoxyimidoisatin** $C_{16}H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C \\ NH.C_6H_4.CO.C \end{matrix}\!\!>\!NH$ (?). *Bildung.* Siehe Diimidoisatin. — *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diimidoisatins (S. 1482) wird auf die Hälfte abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in kalter, verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl gereinigt (SOMMARUGA, *A.* 190, 378). — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 209—210°. Leicht löslich in Alkohol, heifsem Wasser und in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wandelt sich beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erwärmen mit Wasser und etwas Kalilauge auf 100°, im Rohr, um in

Oxyamidohydroisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (isomer mit Dihydromonamidoisatin). Hellgelbgraues, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 187—190°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Reduktionsprodukte des Isatins. 1. **Hydroisatin** — s. S. 1479.

2. Reduktionsprodukte durch HJ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629). a. **Isatochlorin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Th.l Isatin mit (5 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) auf 140°, entfärbt den Röhreninhalt mit SO_2 und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, wobei Isatochlorin zurück bleibt. Die in Lösung befindlichen Körper, Isaton und Isopurpurin, trennt man durch Aether, welcher nur Isatopurpurin löst. — Schwarzgrüne, amorphe Masse. Unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn.

b. **Isatopurpurin** $C_{32}H_{28}N_4O_3$. Sehr feine, dunkelrothe Nadeln (aus Eisessig), die beim Trocknen blauroth werden. Liefert mit Zinn und Natronlauge ein farbloses Reduktionsprodukt, das bei der Oxydation wieder in Isatopurpurin übergeht.

c. **Isaton** $C_{32}H_{24}N_4O_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln von Isatin mit Wasser und PJ_2 entsteht nur wenig Isatochlorin, dafür aber ein gelber, in Alkohol ziemlich löslicher Körper

$C_{32}H_{24}N_4O_5$, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in gelben Flocken gefällt wird, und ein Körper $C_{32}H_{26}N_4O_5$, der sich schwer in Alkohol löst (SCHÜTZENBERGER).

3. **Dioxindol** (Hydrindinsäure) $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{NH}\rangle CO$ (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 9) (identisch mit o-Amidomandelsäureanhydrid ?). *Darstellung.* Man kocht eine, mit etwas Salzsäure versetzte, wässrige Lösung von Isatin mit Zinkstaub und zieht das gebildete Dioxindol mit Aether aus (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Rhombische Prismen, die aus Alkohol farblos, aus Wasser von gelblicher Farbe erhalten werden. Schmilzt bei 180° zur violetten Flüssigkeit. Löslich in 12 Thln. kalten und in 6 Thln. kochenden Wassers; in 15 Thln. kalten und in 10 Thln. kochenden, absoluten Alkohols. Zersetzt sich bei 195° unter Bildung von Anilin. Oxydirt sich in wässriger Lösung sehr leicht und schon an der Luft zu Isatyd und dann zu Isatin. Chlor und Brom wirken substituirend; mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Nitrosodioxindol und dann Benzoësäureäthylester. Wird von Reduktionsmitteln, in saurer Lösung, zu Oxindol reducirt. Beim Erhitzen mit Glycerin erfolgt Wasserabscheidung und Bildung von Indin. Verbindet sich mit Basen und Säuren; das Silbersalz entwickelt bei 60° Bittermandelöl. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung violett und giebt beim Kochen einen violetten, in HCl löslichen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N$ (s. Amido-α-Toluylsäure S. 1170). — $Na.C_8H_6NO_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Schüppchen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in conc. Natronlauge, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Würfel, schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Verliert das Krystallwasser erst bei 160° unter Gelbfärbung und Entwickelung von Anilin. — $Pb.C_8H_5NO_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_2$. Weifser, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ und NH_3. — Durch Vermischen von Dioxindol mit $AgNO_3$, NH_3 und Alkohol fällt ein gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag $Ag_3.C_{16}H_{11}N_2O_4 + 5H_2O$ aus. — $C_8H_7NO_2.HCl$. Grofse Warzen. — $C_8H_7NO_2.H_2SO_4 + H_2O$. Strahlig-krystallinische Masse.

Acetyldioxindol $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_6(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Aus Dioxindol und Essigsäureanhydrid bei 140° (SUIDA, *B.* 12, 1326). — Kurze, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Wandelt sich beim Lösen in Barytwasser um in

Acetylhydrindinsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Entsteht auch beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Acetylisatinsäure mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Kali kein Isatin. Beim Behandeln mit HJ oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol. Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte, kalte Dioxindollösung (BAEYER, KNOP). — Gelbliche Nadeln. Färbt sich bei 80° bräunlich. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol.

Dichlordioxindol $C_8H_5Cl_2NO_2$. Schmutziggrüne Schüppchen. Fängt bei 75° an sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., K.)

Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$. Gelbliche, prismatische Nadeln. Färbt sich bei 130° violett, schmilzt bei 165°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich (B., K.).

Dibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$. Röthlichgelbe Blättchen. Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170° und sublimirt in dunkelrothen, prismatischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., K.).

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$. *Darstellung.* Man giebt die Lösung von 1 Thl. Dioxindol in möglichst wenig Alkohol in 10 Thln., vorher mit salpetriger Säure gesättigten, absoluten Alkohols und fügt dann 5 Thle., mit absolutem Alkohol fein geriebenen, Kaliumcarbonats hinzu. Die roth gewordene Masse wird mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch HCl gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Fällen mit HCl wird der Niederschlag gereinigt (BAEYER, KNOP). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmelzp.: 300—310°; sublimirt bei 340° in weifsen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht violett. Wird von Eisenvitriol und Kali zu Azodioxindol reducirt. — $NH_4.C_8H_5N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4N_2O_3$. Weifser Niederschlag aus mikroskopischen Rhomben bestehend; löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_8H_4N_2O_3$. Gelblichweifser Niederschlag.

Dibromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2N_2O_3 + 3H_2O = C_8H_4Br_2(NO)NO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Nitrosodioxindol mit Bromwasser (BAEYER, KNOP). — Glänzende, prismatische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Schmelzp.: 275°.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Nitrosodioxindol mit 6 Thln. Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und sehr viel Wasser und fällt die Lösung mit HCl (BAEYER, KNOP). — Weifse, glänzende, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Wasser

und Alkohol, leicht in Kalilauge. Schmilzt bei 300°, sublimirt aber schon bei 260° in quadratischen Tafeln. Wird von Natriumamalgam zu Azoxindol reducirt. Giebt mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen, krystallinischen Niederschlag $Ag_2.C_8H_4N_2O_2$.

4. **Oxindol** $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH_2}\rangle CO$ siehe S. 1169.

Indoxyl $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ (Liubawin, Ж. 13, 559). *Vorkommen.* Findet sich als Indoxylschwefelsäure im Harn der Herbivoren und in kleinerer Menge im Menschenharn (Schunck, *J.* 1857, 564; Hoppe, *J.* 1863, 656). — *Bildung.* Diese Säure bildet sich im Organismus aus Indol. Wird Indol Hunden subcutan injicirt oder innerlich eingegeben, so treten im Harn grofse Mengen Indoxylschwefelsäure auf (Jaffé, *J.* 1872, 942). Beim Erhitzen von Indoxylsäure über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen dieser Säure mit Wasser (Baeyer, *B.* 14, 1744). $C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$. — Oel; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Von Oxydationsmitteln wird es quantitativ in Indigo übergeführt (Baumann, Tiemann, *B.* 13, 415). Oxydirt sich in alkalischer Lösung, an der Luft, rasch zu Indigblau; ebenso mit Eisenchlorid und Salzsäure, während mit Eisenchlorid allein ein weifser, amorpher Körper entsteht, der aber von Salzsäure sofort in Indigblau umgewandelt wird. Ziemlich beständig gegen concentrirte Salz- oder Schwefelsäure; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein amorpher, rother Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau. Wendet man in diesem Falle, statt Soda, Vitriolöl an, so entsteht sofort Indoïn. Versetzt man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda, so bildet sich Indirubin. Liefert mit Brom Tribromanilin (Baumann, Tiemann, *B.* 12, 1192).

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Indoxyläthylläthersäure (Baeyer). $C_8H_5N(OC_2H_5).CO_2H = C_8H_6N(OC_2H_5) + CO_2$. — Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht indolartig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Nadeln.

Nitrosoindoxyläthyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{N(NO)}\rangle CH$. Gelbe Nadeln (B)..

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$. *Bildung* des Kaliumsalzes. Durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl in Kali mit $K_2S_2O_7$ (Baeyer, *B.* 14, 1745). — *Darstellung.* Der Harn von mit (5 g) Indol (täglich) gefütterten Hunden wird durch Eindampfen von Salzen und Harnstoff befreit und dann mit Alkohol (von 90%) extrahirt. Den alkoholischen Auszug fällt man kalt mit Oxalsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtrirt abermals und dampft das Filtrat auf über die Hälfte ein. Es wird nun mit viel Aether gefällt und der syrupartige Niederschlag mit Alkohol (von 96%) ausgekocht und die Lösung mit Aether gefällt. Durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhält man das Salz rein (Baumann, Brieger, *H.* 3, 255). — $K.C_8H_6NSO_4$. Glänzende Tafeln oder Blättchen (aus heifsem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (B., B.). Zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in $KHSO_4$ und Indoxyl; ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Dagegen bleibt es beim Erhitzen mit Alkalien, selbst auf 170°, unzersetzt. Beim trocknen Erhitzen des Salzes sublimirt Indigo; die Abscheidung des Indigo ist eine quantitative, wenn man das Salz mit Eisenchlorid und hierauf mit etwas Salzsäure versetzt und erwärmt (Baumann, Tiemann, *B.* 12, 1099). Beim Erhitzen des trocknen Salzes mit $Ba(OH)_2$ entweicht Anilin. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung treten K_2SO_4 und Anthranilsäure (?) auf (Baumann, Tiemann, *B.* 12, 1192).

5. **Indol** $C_8H_7N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$. *Vorkommen.* In geringer Menge in den menschlichen Excrementen (Brieger, *J. pr.* [2] 17, 133). — *Bildung.* Beim Erhitzen vieler Indigoderivate, besonders von Oxindol, mit Zinkstaub und ebenso eines mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsproduktes des Indigos (Baeyer, *A. Spl.* 7, 56). Beim Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile (Baeyer, Emmerling, *B.* 2, 680; Beilstein, Kuhlberg, *A.* 163, 141). Beim Durchleiten von Aethylanilin (Caro, Baeyer, *B*be0, 692) oder anderer alkylirter Aniline und o-Toluidine, besonders Diäthyl-o-Toluidin, (a 6r nicht von Diäthyl-p-Toluidin) durch ein glühendes Rohr (Baeyer, Caro, *B.* 10, 12 r2). Aus Aethylenphenyldiaminen (Produkte der Einwirkung von $C_2H_4Br_2$ auf Anilin) durch vorheriges Oxydiren derselben mit CrO_3 oder HNO_3 und darauf folgendes Erhitzen mit Zinkstaub (Prud'homme, *Bl.* 28, 558). Beim Schmelzen von Carbostyryl C_9H_7NO mit Kali (Morgan, *J.* 1877, 788). Bei der Destillation von Retinindol (Baeyer, *B.* 12, 459). Bei der Pankreasfäulnis von Albuminaten (Nencki, *B.* 7, 1593; 8, 336). Entsteht,

neben Skatol u. a. Körpern, beim Schmelzen von Albumin mit Kali (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1411; NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Diäthyl-o-Toluidin möglichst schnell durch ein rothglühendes, mit Bimssteinstücken angefülltes Porzellanrohr, versetzt das Produkt mit Natronlange und destillirt im Dampfstrome, so lange noch das Destillat mit KNO_2 und HCl eine rothe Färbung giebt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt und die gesammte Masse mit Ligroïn extrahirt. Man fällt die Ligroïnlösung mit einer Benzollösung von Pikrinsäure, krystallisirt den mit Ligroïn gewaschenen Niederschlag aus Benzol um und zerlegt ihn durch NH_3. Das freie Indol wird aus Wasser oder Ligroïn umkrystallirt (BAEYER, CARO, *B.* 10, 1263). — 8—10 Pfd. feingehackte, frische Pferdeleber wird mit 5—6 l Wasser und 10 g fein zerhacktem Pankreas bei 36—40° stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit neutralisirt man die sauer werdende Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat und giebt etwas frisches Pankreas hinzu. Nach 4—6 Tagen sind die festen Bestandtheile der Leber (bis auf die Bindegewebe) verflüssigt, man setzt dann Essigsäure hinzu und destillirt, neutralisirt das Destillat mit Kali und schüttelt es mit Aether aus. Ausbeute: 0,05% (BRIEGER, *H.* 3, 141). — Blättchen (aus Wasser); groſse, atlasglänzende, gekrümmte Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Siedet nicht unzersetzt bei 245—246°; Dampfdichte = 4,45 (ber. = 4,05) (NENCKI, *B.* 8, 1517). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. In der wässrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen rothen, voluminösen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat. Aus alkoholischer Lösung werden durch salpetrige Säure groſse, rothe Nadeln eines anderen Körpers gefällt. Eine, mit Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung färbt Fichtenholz in kurzer Zeit kirschroth (BAEYER). — Ozon oxydirt, in Wasser suspendirtes, Indol zum Theil zu Indigblau (NENCKI, *B.* 8, 727). CrO_3 erzeugt in einer wässrigen Indollösung einen dunkel violettbraunen Niederschlag, der ganz unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$ ist, sich in Alkohol löst und leicht in conc. Salzsäure, mit grüner Farbe (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1418). Eisenchlorid erzeugt ein graugrünes, nicht flüchtiges Pulver, das sich in Anilin mit brauner Farbe löst (LADENBURG, *B.* 10, 1131). — Indol ist eine sehr schwache Base; es giebt mit conc. Salzsäure eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. — Pikrat $C_8H_7N.C_6H_2(NO_2)_3O$. Lange, rothe, stark glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heiſsem; fast unlöslich in Ligroïn (BAEYER, *B.* 10, 1263; 12, 1314).

Acetylindol $C_{10}H_9NO = C_8H_6(C_2H_3O)N$. *Darstellung.* Aus Indol und Essigsäureanhydrid bei 180—200° (BAEYER, *B.* 12, 1314). — Lange Nadeln (aus Wasser. (Schmelzp.: 182—183°. Sublimirt unzersetzt in vierseitigen Pyramiden.

Nitrosoindol (?) $C_{16}H_{13}(NO)N_2$. *Bildung.* Das Nitrat des Nitrosoindols entsteht, wenn man eine verdünnte, wässrige Indollösung mit wenig einer rauchenden Salpetersäure versetzt, die in einer 1 cm dicken Schicht nur schwach röthlich gefärbt erscheinen darf. Nach 12 Stunden wird der rothe Niederschlag abfiltrirt, abgepresst, über H_2SO_4 getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt (NENCKI, *B.* 8, 722). — Das Nitrat $C_{16}H_{13}(NO)N_2.HNO_3$ bildet rothe, mikroskopische Nadeln, die sich in Wasser und Aether sehr wenig, in verdünnter Salpetersäure gar nicht lösen. Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe. Verpufft heftig beim Erhitzen. Das freie Nitrosoindol ist höchst unbeständig. Versetzt man das Nitrat mit Natronlauge und dann mit HCl, so fällt sehr unbeständiges, salzsaures Nitrosoindol in rothen, amorphen Flocken aus.

Hydrazoindol $C_{16}H_{13}N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von salpetersaurem Nitrosoindol mit alkoholischem Schwefelammonium (NENCKI). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 140° zu einer tiefblauen Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Färbt sich im feuchten Zustande, an der Luft, rasch braun. Liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Säuren einen Farbstoff, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether mit carminrother und in alkoholischem Kali mit blauer Farbe löst.

Isoindol siehe Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$.

Indolin (Diindol) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH.NH\\NH.CH:CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (LJUBAWIN, *Ж.* 13, 559). *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von Indigweiſs mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat, $1^1/_2$ Thl. Zinkstaub und 10 Thln. Wasser auf 180° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1877, 511). Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Zinkstaub erhitzt, wobei Indolin sublimirt. Wird leichter erhalten durch Reduktion von Flavindin (S. 1487), in sehr verdünnter Natronlauge, mit 3procentigem Natriumamalgam (GIRAUD, *J.* 1880, 586). — Sublimirt in langen, blassgelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Säuren. Das Sulfat bildet braune Krystalle, das Chloroplatinat ist

ein brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwer löslich in Alkohol.

Dichlorindolin $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Indolin in $CHCl_3$ (GIRAUD, *J.* 1880, 586).

Dinitroindolin $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Indolin in warmer Salpetersäure (GIRAUD). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol).

Indolindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Indolin mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (G.). — $Na_2.C_{16}H_{12}N_2S_2O_6$. Krystalle.

Gleichzeitig mit Indolin entsteht, wenn das Erhitzen von Indigweifs mit Baryt und Zinkstaub rechtzeitig unterbrochen wird, ein basischer **Körper** $C_{16}H_{12}N_2O$, der sich aus der Barytlösung, beim Stehen an der Luft, in rothen Flocken absetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in rothen Körnern, löst sich in verdünnter Salzsäure und wird daraus durch NH_3 gefällt.

Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von 50 g Indigo mit 1 l einer, durch Natron alkalisch gemachten, Natriumhydrosulfitlösung auf 175—180° (GIRAUD, *Bl.* 34, 530). Die Lösung setzt beim Stehen einen Niederschlag ab, aus welchem Alkohol den Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ aufnimmt und Indigblau zurücklässt. — Dunkelroth, fast schwarz. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe; beim Kochen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann gelbes, flockiges **Flavindin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub Indolin liefert. Auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Flavindin mit Natriumamalgam wird Indolin gebildet. LAURENT (*A.*, 72, 284) erhielt Flavindin bei längerem Kochen von Indin oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali. Es löste sich wenig in kochendem Alkohol und krystallisirte daraus in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.

6. **Isatyd** $C_{16}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Isatin mit (alkoholischem) Schwefelammonium (ERDMANN, *J. pr.* 24, 15; 25, 438; LAURENT, *J. pr.* 25, 436); beim Behandeln von Isatin mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 285). Eine wässrige Dioxindollösung oxydirt sich an der Luft, besonders in der Wärme, leicht zu Isatyd (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 10). — *Darstellung.* Man kocht Isatin mit wenig Eisessig und Zinkstaub, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Graulich weifse, mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Isatin und Indin, resp. die Reduktionsprodukte des Indins.

Dichlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chlorisatin mit Ammoniumsulfhydrat (ERDMANN, *J. pr.* 22, 261; 24, 6; LAURENT, *J. pr.* 25, 442). — Weifses Pulver. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 220—240° in Chlorisatin und Chlorindin. Von alkoholischer Kalilauge wird es in Chlorisatin und Chlorhydrindinsäure gespalten.

Tetrachlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262; LAURENT). — Gleicht dem Dichlorisatyd. Giebt beim Erhitzen Dichlorisatin und Dichlorindin und beim Behandeln mit alkoholischem Kali Dichlorisatin und Dichlorhydrindinsäure.

Tetrabromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dibromisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262). — Gleicht dem Dichlorisatyd und verhält sich diesem analog beim Erhitzen, sowie gegen Kalilauge.

Thioisatyd (Sulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. *Bildung* Beim Eingiefsen von Kalilauge in eine alkoholische Lösung von Dithioisatyd (LAURENT, *J. pr.* 25, 444). — Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Liefert mit Kalilauge Indin.

Dithioisatyd (Disulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kochende, alkoholische Isatinlösung (ERDMANN, *J. pr.* 24, 16; LAURENT, *J. pr.* 25, 438). — Gelbgraues, amorphes Pulver, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Liefert mit Kali Indin, mit Brom Bromindin. Mit Ammoniumdisulfit enstehen Isatan und sulfisatanige Säure.

Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromtrithioisatyd, beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholische Lösung von Bromisatin. Hierbei wird das Trithioderivat gefällt, während Dibromdithioisatyd in Lösung bleibt (GERICKE, *Z.* 1865, 595). — Gelblichweifses Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser; löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Dibromtrithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Dibromdithioisatyd. — Gelblichweifses Pulver (GERICKE).

Isatan $C_{32}H_{26}N_4O_6$. *Bildung.* Entsteht zuweilen beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). Bei der Einwirkung von Natrium-

amalgam auf eine, durch H_2SO_4 stets sauer gehaltene, Lösung von Isatin (KNOP, *J.* 1865, 584). Wird der sauren Lösung durch Aether entzogen. — Kleine Würfel. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130° in Indiretin und Dioxindol. — $Ag_4.C_{32}H_{22}N_4O_6$. Weißer Niederschlag (K.).

Sulfisatanige Säure $C_8H_7NSO_4$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit entsteht sulfisatanigsaures Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). — Die freie Säure bildet kleine blättrige Nadeln. — $NH_4.C_8H_6NSO_4 + H_2O$. Große, blassgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

7. **Indin** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isatyd, Thioisatyd oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali; beim Erhitzen von Isatan oder Hydrindin (LAURENT, *J. pr.* 25, 445; *A.* 72, 282). Bei anhaltendem Kochen einer Lösung von Dioxindol mit Glycerin (KNOP, *J.* 1865, 584). $2C_8H_7NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$. — Dunkelrosenrothe, mikroskopische Krystalle (L.); violettrothes, amorphes Pulver (K.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Hydrindin. — $K.C_{16}H_9N_2O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Indin mit etwas Alkohol und giebt alkoholisches Kali hinzu (LAURENT, *A.* 72, 283). — Kleine, schwarze Krystalle.

Dichlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichlorisatyd auf 200°, oder durch Erwärmen mit alkoholischem Kali (ERDMANN, *J. pr.* 22, 263). — Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Löst sich unter Zersetzung in Kalilauge.

Tetrachlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorisatyd durch Erhitzen oder durch alkoholisches Kali (ERDMANN). — Gleicht ganz dem Dichlorindin.

Tetrabromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromisatyd (ERDMANN); durch Behandeln von Indin oder Dithioisatyd mit Brom (LAURENT, *J. pr.* 25, 453). — Tief schwarzroth; etwas löslich in Alkohol (E.). Violettschwarzes Pulver; wenig löslich in Alkohol und Aether (L.).

Dinitroindin $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Indin oder Hydrindin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 25, 452). — Violettrothes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in Kali mit tiefblauer Farbe.

Indindisulfonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Hydrindindisulfonsäure (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 23). G. u. A. SCHLIEPER nehmen in der Säure 1 Mol. Wasser mehr an und geben also der Säure die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$. Vielleicht ist die Säure Dioxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2 + H_2O = 2C_8H_6NO_2(SO_3H)$. — *Darstellung* des Baryumsalzes. Man versetzt eine Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit NH_3, lässt 12 Stunden an der Luft stehen und entfernt dann Beimengungen durch Essigsäure. — Eine wässrige Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum wird mit etwas Salpetersäure eingedampft, bis sich das Salz der Indinsulfonsäure abscheidet. — Die freie Säure ist ein dunkelrother Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Von Schwefelammonium wird sie sofort zu Hydrindindisulfonsäure reducirt. Sie bildet meist lösliche Salze. In Kali- oder Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe; beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Lösung blassröthlich. In derselben Weise verhält sich die Säure gegen Barytwasser. Dieselbe geht augenscheinlich, unter Wasseraufnahme, in eine andere Säure (Flavindindisulfonsäure ?) $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$ (?) über, ganz wie die Isatinsulfonsäure in Sulfoisatinsäure. Versetzt man die blaßröthlich gewordene Lösung mit einer Mineralsäure — Essigsäure ist ohne Wirkung — so tritt Gelbfärbung ein, durch Abscheidung der freien Säure $C_{16}H_{10}N_2O_3(HSO_3)_2$. Dieselbe konnte nicht isolirt werden, da sie beim Erwärmen sofort in Wasser und Indindisulfonsäure zerfällt. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8 + 5H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heißen, wässrigen Lösung der Säure mit KCl in tief dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Löslich in 8—10 Thln. Wasser mit blutrother Farbe, unlöslich in Kalilauge. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Wird bei der Oxydation von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit HNO_3 als ein carminrothes Krystallpulver erhalten. Durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung jenes Salzes an der Luft erhalten, bildet es rothbraune, sehr kleine Nadeln. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in barythaltigem, in Alkohol und in verdünnten Säuren. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine, braunrothe Nadeln, unlöslich in Salzlösungen.

Hydrindin $C_{32}H_{22}N_4O_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatyd, Thioisatyd, Dithioisatyd oder Indin mit alkoholischem Kali (LAURENT, *J. pr.* 25, 449; *A.* 72, 283). Beim Eindampfen der Lösungen krystallisirt Kaliumhydrindin, das schon an Wasser alles Kali abgiebt. — Blassgelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol. — $K.C_{32}H_{21}N_4O_5 + 3H_2O$ Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Hydrindindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Indindisulfonsäure mit Schwefelammonium (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 20). Ist vielleicht

Oxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 = 2C_8H_6NO(SO_3H)$. — *Darstellung.* Siehe Leukindindisulfonsäure. — Strahlig-krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Stehen der alkalischen Lösungen an der Luft, zu Indindisulfonsäure. Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2S_2O_8 + 4H_2O$. Farbloses Krystallpulver, aus glänzenden Schüppchen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Chlorbaryumlösung.

Leukindindisulfonsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Isatinsulfonsäure mit Schwefelammonium, aus zunächst gebildeter Hydrindindisulfonsäure (?). $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. Die Wasseraufnahme wird durch das Kochen mit Baryt bewirkt (G. u. A. SCHLIEPER). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Isatinsulfonsäure in 5—6 Thln. H_2O, neutralisirt die Lösung mit NH_3, giebt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht, unter zeitweiligem Zusatz von $(NH_4)_2S$. Wird die Lösung hierauf eingedampft, so krystallisirt hydrindindisulfonsaures Ammoniak aus. Kocht man aber, nach beendeter Reduktion, mit Baryt bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und dampft ein, so erhält man leukindindisulfonsaures Baryum. — Weiſse, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird durch Oxydationsmittel nicht in Indindisulfonsäure übergeführt. Kalilauge ist ohne Einwirkung. Beim Abdampfen des Baryumsalzes mit Salz- oder Salpetersäure wird Indindisulfonsäure gebildet. — $Ba.C_{16}H_{16}N_2S_2O_{10} + 5H_2O$. Farblose, stark glänzende Krystalle.

Indiretin $C_{16}H_{16}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure; beim Erhitzen von Isatan mit alkoholischem Kali auf 130°. $C_{32}H_{26}N_4O_6 + 2KHO = C_{16}H_{16}N_2O_4 + 2C_8H_6NO_2.K$ (Dioxindolkalium) (KNOP, *J.* 1865, 584). — Harz, das allmählich zu prismatischen Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge; wird aus letzterer Lösung durch Säuren gefällt. — $Ag_2.C_{16}H_{14}N_2O_4$. Scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Indiretinlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in gelben Schuppen aus.

Condensationsprodukt des Isatins. 1. **Indophenin** $C_{20}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von 1 Thl. Isatin in 30 Thln. Vitriolöl mit Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1311). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{15}NO + H_2O$. Die blaue Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag, nach einander, mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht. — Blaues Pulver, das, wie Indigo, beim Reiben Kupferglanz annimmt. Krystallisirt aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in kleinen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Eisessig, leicht in Vitriolöl mit blauer Farbe. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu sublimiren. Wird von Zinkstaub und Eisessig (oder Kalilauge) in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder Indophenin abscheidet.

Bromindophenin $C_{20}H_{14}BrNO$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Benzol und Vitriolöl (BAEYER). — Verhält sich ganz wie Indophenin.

Indigblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}\overset{O}{C : C}.NH\\ NH.\underset{O}{C : C}\end{matrix}\rangle C_6H_4$ (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 559). *Vorkommen.* Findet sich als farbloses Glukosid (s. Indikan) in verschiedenen Indigoferarten (Indigofera tinctoria, J. Anil u. a.), in Isatis tinctoria (Waid), in Polygonum tinctorium u. s. w. Aus diesen Pflanzen scheidet sich, beim Gähren an der Luft, Indigblau ab. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatin $C_8H_5NO_2$ mit PCl_3, Phosphor und etwas Acetylchlorid auf 70—80° (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515). Bei der Reduktion von Isatinchlorid C_8H_4ClNO mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure oder mit HJ (BAEYER, *B.* 11, 1297; 12, 456). Bei der Oxydation von Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$ mit Eisenchlorid (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 257). Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Soda und etwas Glukose. $2C_6H_4(NO_2).C : C.CO_2H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2O$ (BAEYER, *B.* 13, 2260). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure für sich oder mit Phenol. $2C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H = 2[C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O]$ (BAEYER). Indoxylsäure $C_9H_7NO_3$ liefert bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel oder durch Aussetzen ihrer alkalischen Lösung an die Luft glatt Indigblau; Indoxylsäureäthylester wird beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° quantitativ in Indigosulfonsäure umgewandelt (BAEYER, *B.* 14, 1743). Eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau (BAEYER). — *Darstellung.* Aus käuflichem Indigo. Man übergieſst in einer 144 Thle. fassenden Flasche 1 Thl. Indigo und 1 Thl. Glukose mit heiſsem Alkohol (von 75%), giebt die Lösung von 1½ Thln. sehr conc. Natronlauge in heiſsem Weingeist hinzu, füllt die Flasche völlig mit heiſsem Alkohol und verschlieſst dieselbe. Die klar abgezogene Lösung scheidet an der Luft Indigblau ab, das man mit Alkohol und dann mit

Wasser wäscht (FRITZSCHE, *A.* 44, 290). Das Indigblau ist dann noch mit Salzsäure zu waschen und wird endlich im Kolben bei 30—40 mm Druck sublimirt (SOMMARUGA, *A.* 195, 305). FRITZSCHE'S Verfahren ist gut (SOMMARUGA), man erhält aber Verluste durch zu weit gehende Reduktion. Nach SCHUNCK (*Z.* 1865, 671) lässt man daher besser den Alkohol fort oder reducirt mit Alkohol und alkalischer Zinnchlorürlösung. — Krystallisirt aus Anilin in tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanz (AGUIAR, BAYER, *A.* 157, 367). Sublimirt in rhombischen Krystallen; der Dampf ist feurig roth gefärbt mit einem deutlichen Stiche ins Violette. Dampfdichte = 9,45 (ber. = 9,06) (SOMMARUGA). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, Chloroform (STOKVIS, *J.* 1868, 789), in kochendem, venetianischem Terpentin und Paraffin, Petroleum (WARTHA, *B.* 4, 334), in Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat u. s. w. (JACOBSEN, *J.* 1872, 682), in heifsem Phenol (MEHU, *J.* 1872, 682). Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die Lösung blau infolge der Bildung von Indigosulfonsäure. Die Lösung des Indigos im Fuselöl zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen D und d (VOGEL, *B.* 11, 1364). Indigblau sublimirt nur im Vacuum unzersetzt; für sich erhitzt, zersetzt es sich zum Theil unter Bildung von Anilin. Von Oxydationsmitteln wird Indigo in Isatin übergeführt. Mit HNO_3 entstehen nach einander Isatin, Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure. Mit feuchtem Chlor entstehen Chlorisatin, Dichlorisatin nnd daneben Trichloranilin und Trichlorphenol (ERDMANN, *J. pr.* 19, 330). Ebenso wirkt Brom (ERDMANN). Beim Erhitzen mit Kali auf 300° entsteht Salicylsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 113). Beim Schmelzen von Indigo mit Kali wird Anthranilsäure gebildet; in grösserer Menge entsteht diese Säure beim Kochen von Indigo mit Kalilauge und Braunstein, wobei zugleich Ameisensäure gebildet wird (BÖTTINGER, *B.* 10, 269). Destillirt man Indigo mit Kali, so geht Anilin über (FRITZSCHE, *A.* 39, 76). Indigo löst sich in einer kochenden Kalilauge (spec. Gew. = 1,45) mit orangegelber Farbe; beim Stehen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt Indigblau aus. Offenbar wird das Indigblau hierbei in Isatinsäure und Indigweifs gespalten. $3C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2KOH + 2H_2O = 2K.C_8H_6NO_3 + 2C_{16}H_{12}N_2O_2$. Reduktionsmittel (Natronlauge und Eisenvitriol; Opperment As_2S_3, Natronlauge und Glukose; Natronlauge und Zinnchlorür) wandeln Indigblau in Indigweifs um. Beim Erhitzen mit Natron und hydroschwefligsaurem Natrium auf 170° entsteht der Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ (S. 1487). Beim Erhitzen von Indigo mit viel gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 275° entsteht wesentlich Heptan C_7H_{16}, daneben NH_3, CH_4 und etwas Oktan (BERTHELOT, *Bl.* 9, 189).

Käuflicher Indigo. Der Indigo ist schon seit den ältesten Zeiten (in Indien) bekannt. Die blauen Bänder, welche man an ägyptischen Mumien gefunden hat, sind mit Indigo gefärbt. In Europa gewann man bereits im 6. Jahrhundert Indigo aus Waid, die Verwendung des indischen Indigos in Europa stammt aber erst aus dem Anfange des 16. Jahrhunderts.

Zur Darstellung des Indigos werden die Indigoferapflanzen, beim Eintritt der Blüthe, abgeschnitten und mit Wasser übergossen, wodurch eine Gährung erfolgt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit abzapft und durch Schlagen und Rühren möglichst mit Luft in Berührung bringt. Es scheidet sich nun Indigblau ab. — In gleicher Weise kann Indigo aus den Blättern des Waid gewonnen werden, doch dient der Waid jetzt nur als Zusatz zu Indigküpen bei der Blaufärberei. — Der beste Indigo ist der Bengalindigo, dann folgen Guatemala-, Caracasindigo u. a.

Im käuflichen Indigo finden sich, aufser Indigblau, Indigleim, Indigbraun und Indigroth (BERZELIUS, *Berz. Jahresber.* 7, 256).

Indigleim. *Darstellung.* Man zieht käuflichen Indigo mit verd. Schwefelsäure aus, neutralisirt mit Kalk, verdampft und entzieht dem Rückstande den Leim durch Alkohol. — Durchsichtig, gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Säuren. Wird durch Tannin und Sublimat gefällt. Entwickelt bei der trocknen Destillation NH_3.

Indigbraun. *Darstellung.* Der vom Indigleim befreite Indigo wird mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. — Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Schwache Säure. Die Lösung des Kalisalzes ist schwarz. Bildet mit Baryt eine schwer lösliche und mit Kalk eine fast unlösliche Verbindung. Stickstoffhaltig.

Indigroth. *Darstellung.* Der von Indigleim und Indigbraun befreite Indigo wird mit Alkohol ausgekocht. — Rothbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt im Vacuum zum Theil unzersetzt; hierbei entstehen zugleich farblose Krystalle. — Identisch mit Indirubin (?) (s. Indikan).

Indiggelb. *Vorkommen.* Im Bengalindigo und daraus durch Sublimiren darstellbar (BOLLEY, CRINSOZ, *Z.* 1866, 573). — Goldgelbe Nadeln, die sich bei 130° ver-

flüchtigen. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem. Löslich in Natronlauge und Salpetersäure.

Quantitatives Bestimmung des Indigo. 1. Auf spektralanalytischem Wege nach VIERORDT: WOLFF, *Fr.* 17, 65. — 2. Der Indigo wird zu Indigweiſs reducirt, die Lösung des Letzteren an der Luft oxydirt und das ausgeschiedene reine Indigblau gewogen. Das Verfahren giebt meist zu niedrige Resultate, infolge zu weit gehender Reduktion. — 3. Man reducirt die Indigsolution (Indigosulfonsäure, Indigcarmin) durch hydroschwefligsaure Natriumlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt den Ueberschuss dieses Salzes durch ammoniakalische Kupferlösung (BERNTHSEN, DREWS, *B.* 13, 2283). Das Verfahren giebt nur dann brauchbare Resultate, wenn dem Indigo blos Nichtfarbstoffe (Stärke, $BaSO_4$ u. s. w.) beigemengt sind. — 4. Man stellt vergleichende Färbeversuche an mit dem zu untersuchenden Material und mit reinem Indigo.

Das Färben mit Indigo geschieht in der Küpe oder nach dem sächsischen Verfahren. Beim Färben in der Küpe wird durch Reduktionsmittel (Eisenvitriol, Opperment, Zinkstaub, Zinnchlorür, hydroschwefligsaures Natrium), in alkalischer Lösung, (Kalk, Natron), das Indigblau zu Indigweiſs reducirt. Die Zeuge (Wolle) werden ein oder mehrere Male in die Küpe eingetaucht und bedecken sich dann an der Luft mit Indigblau. — Bei der Sächsischblaufärberei werden die Zeuge in eine Lösung von indigodisulfonsaurem Natrium eingetaucht. Das Verfahren ist einfacher als jenes der Küpenfärberei, giebt aber weniger haltbare Waare.

Dibenzoylindigo $C_{30}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 557). — Braun, amorph. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man stellt Bromisatinchlorid dar durch Kochen von Bromisatin mit (1 Mol.) PCl_5 und 8—10 Thln. $POCl_3$ und gieſst die Flüssigkeit in eine überschüssige, 5—10procentige Lösung von HJ in Eisessig. Das Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Krystallisirt aus einer, mit Alkohol versetzten, Lösung in Phenol in kleinen, schwarzen Nädelchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$. Leicht löslich mit grüner Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung blau durch Bildung einer Sulfonsäure. Kann in der Küpe reducirt werden wie Indigo. Sublimirt unter starker Verkohlung und Bildung purpurfarbener Dämpfe. Die Lösungen des Bromindigos zeigen das gleiche optische Verhalten wie jene des Indigos.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man stellt aus Nitroisatin mit PCl_5 und viel $POCl_3$ ein Chlorid dar und zerlegt dieses durch eine Auflösung von HJ in Eisessig (BAEYER). — Dunkel kirschrothes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; reichlich löslich in heiſsem Nitrobenzol und Phenol. Die Lösungen zeigen einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie jene des Indigos. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reduktionsmittel in Indigweiſs übergeführt. Mit alkoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigo?), der, bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren, in Diamidoindigo übergeht.

Diamidoindigo $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Dinitroindigo in kochenden Eisessig ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu. Die farblose Lösung (von Amidoindigo) wird an der Luft blau; durch Zusatz von Soda wird Amidoindigo gefällt. Man löst denselben in verdünnter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat (BAEYER). — Tief dunkelblaue Flocken, die beim Trocknen fast schwarzviolett erscheinen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie der Indigo. Verkohlt beim Erhitzen vollständig. Giebt mit Zinkstaub und Essigsäure eine Küpe. Das salzsaure Salz wird durch Fällen mit conc. Salzsäure als schwarzblauer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser löst.

Indigomonosulfonsäure (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure) $C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)$ (CRUM, *Berz. Jahresb.* 4, 189; BERZELIUS, s. *Berz. Jahresb.* 4, 190; 7, 262). *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. Indigo mit 8—10 Thln. Vitriolöl, lässt das Produkt abtropfen und wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser (DUMAS, *A.* 48, 340). — Man reibt 1 Thl. Indigo mit 20 Thln. Vitriolöl an, lässt stehen, bis ein Tropfen der Lösung Wasser violett färbt und fällt dann mit Wasser (HAEFFELY, *Gm.* 6, 462). — Purpurfarbig. Löslich in Wasser mit blauer Farbe; unlöslich in verdünnten Säuren. Die Salze sind im trocknen Zustande roth, in Lösung blau; sie sind meist wenig löslich in Wasser und unlöslich in Salzlösungen. — $C_{16}H_9N_2SO_5.K + H_2O$. Purpurfarbene Flocken (DUMAS).

Indigodisulfonsäure (Cörulinschwefelsäure) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (CRUM; BERZELIUS; DUMAS, *A.* 22, 72). *Darstellung.* Man löst Indigo in rauchender Schwefelsäure, fällt aus der Lösung durch Wasser Indigomonosulfonsäure, filtrirt und legt in das Filtrat Wolle, auf der sich Indigodisulfonsäure niederschlägt. Aus der Wolle zieht man die Säure durch Ammo-

niumcarbonat aus (BERZELIUS). Lässt man die Wolle nicht zu lange in der Schwefelsäure liegen, so schlägt sich nur die Disulfonsäure nieder (JOSS, *Berz. Jahresb.* 14, 316). — Amorphe, blaue Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt eine continuirliche Absorption des Spektrums (VOGEL, *B.* 11, 1365). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$) entfärben die Lösung unter Bildung von Indigweifsdisulfonsäure (?). Die Reduktion erfolgt viel leichter in alkalischer Lösung. Oxydationsmittel erzeugen Isatinsulfonsäure. — Die Salze sind amorph, blau, stark kupferglänzend. Die Alkalisalze lösen sich wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Salzlösungen. Das Natriumsalz kommt als Indigcarmin, in Teigform, im Handel vor. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8$. Löslich in 140 Thln. kalten Wassers. — Ba.Ā. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Nach BERZELIUS (*Gm.* 6, 435) soll bei der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure noch eine dritte Säure — die **Indigblauunterschwefelsäure** — entstehen. Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol löslich und unterscheidet sich dadurch vom Ammoniaksalz der Indigodisulfonsäure.

Als **Viridinschwefelsäure** (Purpurin-, Flavinschwefelsäure u. s. w.) beschreibt BERZELIUS verschiedene Zersetzungsprodukte der Indigosulfonsäuren durch Kalk und Baryt.

Indigpurpurin C_8H_5NO (isomer mit Indigo und Indin). *Bildung.* Entsteht, neben Indigblau, beim Behandeln von Isatin mit Acetylchlorid, PCl_3 und Phosphor (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515) oder beim Behandeln von Isatinchlorid mit Zinkstaub und Essigsäure (BAEYER, *B.* 12, 459). Es unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in Alkohol u. s. w. von Indigblau. — Gleicht dem Indigblau. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Sublimirt leichter als Indigo in feinen, röthlichen Nadeln. Die Lösungen zeigen ein vom Indigblau verschiedenes Absorptionsspektrum. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in Eisessig. Giebt eine Küpe. Ist gegen Oxydationsmittel beständiger als Indigblau. SCHUNCK (*B.* 12, 1220) hält das Indigpurpurin für identisch mit dem Indigrubin (s. Indikan).

Dibromindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge, neben Dibromindigo, beim Reduciren von Bromisatinchlorid mit HJ (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Löst sich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in dunklen Nadeln.

Dinitroindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Nitroindigo, beim Behandeln von Nitroisatinchlorid mit HJ (BAEYER). — Löst sich mit ziegelrother Farbe in Alkohol.

Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Durch Versetzen der Lösung von Indoxyl C_8H_7NO und Isatin $C_8H_5NO_2$ in Alkohol mit Soda (BAEYER, *B.* 14, 1745). $C_8H_7NO_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. — Braunrothe, metallglänzende Nadeln.

Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Indoxyl und Soda (BAEYER). — Gleicht dem Indirubin.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ oder $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):CH.NH\\NH.CH:C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?) (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 559). *Bildung.* Beim Behandeln von Indigblau mit Reduktionsmitteln, in alkalischer Lösung. Die Reduktion gelingt mit Eisenvitriol und Kalk oder Natron, Opperment und Natron, Glukose und Natron, hydroschwefligaurem Natrium. Bei den Reduktionen mit Glukose und Eisenvitriol wird ein Theil des Indigblaus zerstört, und man erhält daher einen Verlust (von etwa 13%) an Indigweifs (ULLGREN, *A.* 136, 96). — *Darstellung.* Man bringt $^1/_2$ k Indigo mit der nöthigen Menge Kalk und Eisenvitriol in ein Gefäfs von 100 l Inhalt, das man mit Wasser vollfüllt. Die klare Lösung wird nach 1—2 Tagen in mit CO_2 gefüllte Flaschen abgezogen, diese dann mit HCl versetzt, verstöpselt und unter Wasser gestellt. Die Lösung wird vom gefällten Indigweifs abgezogen und dieses im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome getrocknet (DUMAS, *A.* 48, 257). — Grauweifse, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich wie eine schwache Säure, reagirt aber neutral. Löst sich in Alkalien und Erden, und diese Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge. Die Lösungen des Indigweifses bläuen sich rasch an der Luft unter Bildung von Indigblau. Beim Erhitzen von Indigweifs mit $Ba(OH)_2$, Zinkstaub und Wasser auf 180° entsteht Indolin (S. 1486).

Indigweissschwefelsäure. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man 25 g feuchtes, gut abgepresstes Indigweifs, im Wasserstoffstrome, in 25 g Kalilauge (1 : 2) löst und dann 1 Stunde lang mit 12—15 g $K_2S_2O_7$ schüttelt. Man giebt hierauf das gleiche Volumen Wasser hinzu, lässt an der Luft stehen, filtrirt vom Indigblau ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und giebt dann das sechsfache Volumen Alkohol (von 99%) hinzu. Die noch in Lösung bleibenden Spuren Kaliumsulfat entfernt man durch $BaCl_2$ (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 13, 411; BAEYER, *B.* 12, 1600). — Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch verdünnte Salzsäure sofort zerlegt unter Abscheidung von Indigweifs. Bei Luftzutritt oder Zusatz von Eisenchlorid erfolgt eine quantitative Fällung von Indigblau. Bei wiederholtem Ab-

dampfen der wässrigen Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz vollständig unter Abgabe von Indigblau.

m-Amidobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen der m-Nitrobenzoylameisensäure mit Eisenvitriol und Barytwasser (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1946). — Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270—280°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Starke Säure; ihre Salze werden nicht durch Essigsäure zerlegt. Giebt mit Benzol und Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure. — Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in jedem Verhältniss in heifsem. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Käsiger Niederschlag; wandelt sich nach kurzem Stehen in ein Krystallpulver um. — $C_8H_7NO_3.HCl$. Leicht lösliche, flache Prismen. Verbindet sich mit Platinchlorid.

p-Amidobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3$. **Dimethylamidobenzoylameisensäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von Aethyloxalsäurechlorid in (2 Mol.) auf 100° erwärmtes Dimethylanilin (MICHLER, HANHARDT, *B.* 10, 2081). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. — $Na.C_{10}H_{10}NO_3$ (bei 150°). Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Wird durch Verseifen des Aethylesters mit Barytwasser dargestellt. Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Nicht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird durch Alkalien leicht verseift.

2. Säuren $C_9H_8O_3$.

1. **o-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Steinklee (Melilotus officinalis), in den Fahamblättern (Angrecum fragrans) (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 30). — *Bildung.* Cumarin $C_9H_6O_2$ geht beim Erhitzen mit conc. Kalilauge in Cumarsäure über (DELALANDE, *A.* 45, 333; BLEIBTREU, *A.* 59, 183). Beim Behandeln von o-Amidozimmtsäure mit salpetriger Säure (E. FISCHER, *B.* 14, 479). — *Darstellung.* Man kocht Cumarin in Kolben mit sehr conc. Kalilauge ein, bis die rothgelbe Lösung schon beim schwachen Erkalten vollkommen fest wird, giebt dann Wasser hinzu und fällt mit HCl. Den Niederschlag löst man in Soda auf und entfernt beigementes Cumarin durch Schütteln der Lösung mit Aether. Die gefällte Cumarsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser von beigemengter Salicylsäure befreit (ZWENGER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 207—208° (PERKIN, *A.* 147, 232). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Läfst sich zwischen Uhrgläsern sublimiren. Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile und liefert Phenol. Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure zerlegt. Löst sich in verdünntem Ammoniak (und festen Alkalien) zur gelblichen Flüssigkeit, die im reflektirten Licht maigrün gefärbt erscheint (empfindliche Reaktion). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrocumarsäure $C_9H_{10}O_3$ über (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 286).

Salze: ZWENGER. — Das Silbersalz scheidet beim Erhitzen freie Cumarsäure aus, während das Zink- und Bleisalz Cumarin entwickeln. Die Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelben oder gelbrothen Niederschlag. — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in überschüssigem Bleiacetat. Geht beim Kochen mit Wasser in ein gelbes, basisches Salz über. — $Ag.\bar{A}$. Sehr voluminöser Niederschlag.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$.

a. *α*-Säure $\begin{matrix} CH_2:C(CO_2H) \\ C_6H_4.OH \end{matrix}$ (?) (SALKOWSKI, *J.* 1877, 794). *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumcumarin $C_9H_6O_2.2NaOH$ mit (1 Mol.) Jodmethyl auf 150°; wendet man überschüssiges Jodmethyl an, so resultirt der Methylester $CH_3.C_{10}H_9O_3$ (PERKIN, *J.* 1877, 793; *Soc.* 39, 409). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 448). Schmelzp.: 88—89°. Mäfsig löslich in Ligroïn und Essigsäure (von 50%), sehr leicht in Alkohol. Geht beim Kochen in die *β*-Säure über; ebenso beim Aussetzen der conc. alkoholischen Lösungen an die Sonne. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verbindet sich mit Brom (in Gegenwart von CS_2) zu *α*-Dibrommelilotmethyläthersäure; mit freiem Brom entsteht Tribrommelilotmethyläthersäure. Das Chlorid der *α*-Säure giebt mit NH_3 *β*-Amid. Auch durch Erhitzen des Methylesters mit NH_3 auf 150° wird nur das Amid der *β*-Säure erhalten. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2O_2.CH_3$. Flüssig. Siedet bei 275—276° (P., *Soc.* 39, 411); spec. Gew. = 1,1404 bei 15°, = 1,1277 bei 30°.

b. *β*-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Salicylaldehydmethyläther

$CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 175° (PERKIN, *J.* 1877, 793). Die freie α-Cumarsäure, sowie ihr Methylester, gehen beim Erhitzen in β-Säure, resp. β-Methylester über. — Kleine, monokline (FLETCHER) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Ziemlich löslich in Alkohol. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verbindet sich mit Brom zu β-Dibrommelilotmethyläthersäure und mit überschüssigem Brom zu Tribrommelilotmethyläthersäure.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der β-Säure und Holzgeist; entsteht auch bei der Darstellung des Methylesters der α-Säure, und bei längerem Digeriren von Natriumcumarin mit Methyljodid, namentlich bei etwas überschüssigem Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 411). — Dickes, stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 293°. Spec. Gew. = 1,1486 bei 15°, = 1,1362 bei 30°.

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

Aethyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$.

a. α-Säure. *Bildung.* Aus Cumarin, Natron und Aethyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 412). — Stark lichtbrechende Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Mäßig löslich in heißem Ligroïn, leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol. Wandelt sich durch Erhitzen in die β-Säure um.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 290—291°. Spec. Gew. = 1,084 bei 15°, = 1,074 bei 30°.

b. β-Säure. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Benzol und in kochendem Alkohol, viel weniger in der Kälte.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 302—304°.

Acetcumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem, gelindem Erhitzen von 3 Thln. Salicylaldehyd mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. Natriumacetat (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin. Wird beim Kochen mit Wasser, und leichter durch verdünnte Natronlauge, in Essigsäure und Cumarsäure zerlegt.

Cumarin $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CH:CH}$. *Vorkommen.* In den Tonkabohnen (den Samen von Dipterix odorata) (BOULLAY, BOUTRON, *Berz. Jahresb.* 7, 237); im Steinklee (Melilotus officinalis) (FONTANA, *Berz. Jahresb.* 14, 311; GUILLEMETTE, *A.* 14, 328). Im Kraut von Asperula odorata (Waldmeister) (KOSSMANN, *A.* 52, 387), von Anthoxanthum odoratum (BLEIBTREU, *A.* 59, 197); in den Fahamblättern (GOBLEY, *A.* 76, 354). — *Bildung.* Beim Erwärmen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 230) oder einfacher durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 8, 1599). $NaO.C_6H_4.CHO + (C_2H_3O)_2O = NaO.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_3O + H_2O = C_6H_4\langle{}^{O}_{C_2H_2}\rangle CO + Na.C_2H_3O_2 + H_2O$ (FITTIG, *Z.* 1868, 595; *A.* 153, 360). Acetylcumarsäure zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin. $C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H = C_2H_4O_2 + C_9H_6O_2$ (TIEMANN, HERZFELD). — *Darstellung.* Fein zerschnittene Tonkabohnen werden mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 80%) längere Zeit nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt. Die alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt, und dann das vierfache Volumen Wasser dazu gegeben. Man kocht auf und filtrirt (WÖHLER, *A.* 98, 66). Ausbeute: 1,4% der Tonkabohnen. — Man verdampft den coagulirten Saft der Blätter des Riesenklees (Melilotus vulgaris) zur Extraktconsistenz und zieht das Cumarin mit Aether aus (REINSCH, *J.* 1867, 439). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 67° (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 148); Siedep.: 290—290,5° (PERKIN, *A.* 147, 232). Riecht gewürzhaft (Anwendung des Cumarins in der Parfümerie: zur Darstellung von Waldmeisteressenz u. s. w.). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heißem, sehr leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit conc. Kalilauge in Cumarsäure $C_9H_8O_3$ über und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure. Wird von Natriumamalgam, in wässriger Lösung, in Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. Lässt man aber Natriumamalgam auf überschüssiges Cumarin, in alkoholischer Lösung, einwirken, so entsteht Hydrocumarinsäure $C_{18}H_{18}O_6$. Verbindet sich mit Basen (R. WILLIAMSON, *J.* 1876, 587). — $C_9H_6O_2.2NaOH$ (bei 120°). Zerfließlich. Wird durch CO_2 langsam zersetzt. Geht bei 150° über in $C_9H_6O_2.Na_2O$. — $C_9H_6O_2.2KOH$. — $C_9H_6O_2.Ba(OH)_2$ (bei 200°). Gummiartig; zerfließlich. — $C_9H_6O_2.2PbO$. Wird durch Fällen der Natronverbindung mit Bleinitrat

erhalten. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Bleinitrat. — $C_9H_8O_2.Ag_2O$. Gelber Niederschlag.

Melilotsaures Cumarin $C_{18}H_{16}O_5 = C_9H_6O_2.C_9H_{10}O_3$. *Vorkommen.* Im Steinklee, welcher kein freies Cumarin enthält (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 257). — *Darstellung.* Man kocht den fein zerschnittenen Steinklee aus, dampft ein und schüttelt den dünnen Extrakt mit Aether aus. — Tafeln oder (bei raschem Krystallisiren) Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 128°. Wird von NH_3 in seine Bestandtheile zerlegt.

Cumarinchlorid $C_9H_6O_2.Cl_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin in Chloroform (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Honigartiger Syrup. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorcumarin.

Bromid $C_9H_6O_2.Br_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 14 Thln. Cumarin in eine Lösung von 16 Thln. Brom in CS_2 (PERKIN, *A.* 157, 116). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 100° unter Zersetzung. Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in HBr und α-Bromcumarin gespalten.

Chlorcumarine $C_9H_5ClO_2$. 1. α-Chlorcumarin $= C_6H_4\langle^{O.CO}_{C_2HCl}\rangle$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen oder Behandeln mit alkoholischem Kali von Cumarinchlorid; durch Erhitzen von Cumarin mit PCl_5 auf 200° (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ über.

2. β-Chlorcumarin $C_6H_3Cl.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Destilliren der Natriumverbindung des Chlorsalicylaldehyds $NaO.C_6H_3Cl.CHO$ mit Essigsäureanhydrid (BAESECKE, *A.* 154, 85). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in der Wärme. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Kochen mit Kalilauge langsam in Chlorcumarsäure über. Unlöslich in NH_3. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich gefärbt.

Tetrachlorcumarin $C_9H_2Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in CCl_4 (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in KCl und eine besondere Säure zerlegt.

Bromcumarinsäure $C_9H_7BrO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_9BrO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Dibrommelilotmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit 50procentiger Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 422). — Kleine, glänzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 169,5—171°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. 100 Thle. CS_2 lösen bei 14° 0,32 Thle. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in HBr und Cumarilmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrommelilotsäuredimethylat $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.C_2H_5$ mit kalter, alkoholischer Kalilauge (PERKIN). — Flache, quadratische Prismen. Schmelzp.: 164°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Cumariläthyläthersäure (?) $C_2H_5.O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Bromcumarine $C_9H_5BrO_2$. 1. α-Bromcumarin $C_6H_4.C_3HBrO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarinbromid mit alkoholischem Kali (PERKIN, *A.* 157, 118). — Prismen. Schmelzp.: 110°. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Cumarilsäure über.

2. β-Bromcumarin $C_6H_3Br.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natrium-Bromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Dibromcumarine $C_9H_4Br_2O_2$. 1. α-Dibromcumarin $C_6H_3Br.C_3HBrO_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Cumarin mit Brom und etwas Jod (PERKIN, *A.* 157, 117; *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 183°. Destillirt fast unzersetzt. In siedendem Alkohol leicht löslich, in kaltem weniger als α-Monobromcumarin. Wird von alkoholischem Kali in Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3$ übergeführt.

2. β-Dibromcumarin $C_6H_2Br_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natriumdibromsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 176°. In Alkohol schwer löslich. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

Nitrocumarin $C_9H_5(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in kalter, rauchender Salpetersäure (DELALANDE, *A.* 45, 337; BLEIBTREU, *A.* 59, 191). — Feine

Nadeln. Schmelzp.: 170° (B.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — $2C_9H_5NO_4.3PbO$. Pomeranzengelber Niederschlag, löslich in sehr viel Wasser (*B.*). — $C_9H_5NO_4.Ag_2O$. Orangefarbener Niederschlag (*B.*)

Dinitrocumarinsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_3$. **Methylöthersäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von α- oder β-Cumarinmethyläthersäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Entsteht am leichtesten und in gröfster Menge aus der β-Säure (PERKIN, *Soc.* 39, 416). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Zersetzt sich wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Fast unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Alkohol und kochendem Benzol.

Amidocumarin $C_9H_5(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrocumarin mit Essigsäure und Eisenfeile (FRAPOLLI, CHIOZZA, *A.* 95, 253). — Röthlichgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 168—170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in kochendem Alkohol. — $(C_9H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Cumarinsulfonsäure $C_9H_6SO_5 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94). — Glänzende Oktaëder.

Salze: PERKIN, *Z.* 1871, 179. — $Sr(C_9H_5SO_5)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Cumarindisulfonsäure $C_9H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarin mit überschüssiger Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94 u. 179). — $Ba.C_9H_4S_2O_8 + H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem (Trennung der Disulfonsäure von der Monosulfonsäure).

2. **p-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *A.* 136, 31). Aus p-Oxybenzaldehyd — s. Acetyl-p-Cumarsäure. — *Darstellung.* Man löst Aloë in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleizucker und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat wird durch H_2SO_4 entbleit und dann 1 Stunde lang mit 2 Thln. Wasser (auf 1 Thl. Aloë) und 0,16 Thln. Schwefelsäure gekocht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute: $1^0/_0$ vom Gewicht der Aloë. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 66). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Reducirt weder Silberlösung noch FEHLING'sche Lösung. Wird von Natriumamalgam in Hydro-p-Cumarsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. Liefert beim Schmelzen mit Kali oder mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259) p-Oxybenzoësäure. — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_9H_7O_3 + H_2O$. Breite, monokline Tafeln. — $Cd(C_9H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grünlichblaue Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°. Mäfsig löslich in Alkohol und heifser Essigsäure, sehr wenig in Wasser. Zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Phenoläthers $CH_3O.C_8H_7$ (?). — $Na.C_{10}H_9O_3$. Krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 39, 439). — Ziemlich grofse, unregelmäfsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Siedep.: 303°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem.

Chlorid $C_{10}H_9O_2.Cl$. Schmelzp.: 50° (PERKIN).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (P.).

Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$ — s. Cotoïn.

Acet-p-Cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem, gelindem Sieden von (8 Thln.) Natrium-p-Oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit (5 Thln.) Natriumacetat und (20 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 65). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Sublimirt unzersetzt, schon vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Essigsäure und p-Cumarsäure.

3. **Phenyloxyakrylsäure** (Phenylglycidsäure) $C_6H_5.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$. *Bildung.* Chlor- oder Bromphenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ zerfallen schon beim Uebergiefsen mit kalter, alkoholischer Kalilauge in HCl (resp. HBr) und Phenyloxyakrylsäure (GLASER, *A.* 147, 98). — Die freie Säure wird aus der conc. Lösung ihrer Salze durch starke Säuren ölig gefällt. Sie krystallisirt bei 0° in glänzenden Flitterchen, ist aber sehr unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2 und α-Toluyl-

aldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308). Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit HCl oder HBr. PBr_5 wirkt lebhaft ein, ohne HBr zu entwickeln (MELIKOW, *Ж.* 13, 232). — $Na.C_9H_7O_3$. Nadeln. In Alkohol viel weniger löslich als das Kaliumsalz. — K.Ā. Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen und scheidet ein Harz aus. — Ag.Ā. Niederschlag; fällt aus kochender, wässriger Lösung als krystallinisches Pulver nieder.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (GLASER). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273° (cor. 279,5°). Wird beim Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Bildung von $BaCO_3$.

Nitrophenyloxyakrylsäuren $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H$. 1. o-Säure. *Darstellung.* Durch Stehenlassen von o-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).C_2H_2(OH)Cl.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (BAEYER. *B.* 13, 2262). — Flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen unter Entbindung von CO_2 und Bildung von Indigblau. — $Ag.C_9H_6NO_5$. Beständiger, weifser, krystallinischer Niederschlag.

2. p-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben Chlor-p-Nitrostyrol und p-Nitrophenylchlormilchsäure, durch Eintragen einer Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von p-nitrozimmtsaurem Natrium (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — Kleine Krystalle. Wird von siedendem Wasser langsam zersetzt. Verbindet sich leicht mit HCl zu Nitrophenyl-β-Chlormilchsäure.

4. **Oxyzimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$. **Phenyläthersäure** (Phenoxylzimmtsäure) $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (10 Thln.) phenoxylessigsaurem Natrium mit (8 Thln.) Benzaldehyd und (28 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1880, 875). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + C_6H_5.CHO = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O$. Die entstandene Säure wird von der gleichzeitig gebildeten Zimmtsäure durch Auskochen mit Wasser befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, ziemlich grofse Prismen. Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Das Baryumsalz bildet grofse, durchsichtige Krystalle; die Lösung verharzt leicht beim Erwärmen. — Ag.Ā. Krystallpulver, scheidet sich aus viel heifsem Wasser in kleinen Prismen aus.

5. **o-Acetylbenzoësäure** (Acetophenoncarbonsäure) $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Benzoylessig-o-Carbonsäure zerfällt beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 und Acetylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$; Phtalylessigsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und Acetylbenzoësäure. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H + H_2O = C_9H_8O_3 + CO_2$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1554). — Breite Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Schmeckt süfs. Liefert beim Erhitzen mit Brom und Eisessig auf 100° Brommethylenphtalyl $C_9H_5BrO_2$ und wenig eines Körpers $C_9H_6O_3$. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartig und trocknen im Vacuum zu glasigen Massen ein.

Essigacetylbenzoësäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_7O_2.O.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Acetylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 920). — Lange, platte Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 70,5—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn; unlöslich in Alkalien.

Trichloracetylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine erwärmte Lösung von Phtalylessigsäure in verdünntem Eisessig. $C_{10}H_6O_4 + H_2O + 6Cl = C_9H_5Cl_3O_3 + CO_2 + 3HCl$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1556). — Schmelzp.: 144°. Zerfällt durch Alkalien sofort in Chloroform und Phtalsäure $C_8H_6O_4$.

Tribromacetylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom (GABRIEL, MICHAEL). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 159,5—160°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in Bromoform und Phtalsäure gespalten.

6. **p-Acetylbenzoësäure** $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Oxypropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$ mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O (R. MEYER, *B.* 12, 1071). Man löst das Rohprodukt in NH_3 und erhält, durch Verdunsten, zunächst Krystalle von acetylbenzoësaurem Ammoniak. — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 200°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_7O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl. — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 92°. Etwas löslich in kochendem Wasser. In Alkohol und Holzgeist viel leichter löslich als Terephtalsäuremethylester.

7. **p-Toluylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung* Der Isoamylester entsteht beim allmählichen Eintragen von (35 g) Aluminiumchlorid in ein Gemenge von (60 g) Toluol und (50 g) Oxalsäureäthylesterchlorid (ROSER, *B.* 14, 1750). $C_6H_5.CH_3 + COCl.CO_2.C_5H_{11} = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2.C_5H_{11} + HCl$. — Große, flache Nadeln (aus Ligroïn). Wird bei 80° weich und ist bei 99° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von $KMnO_4$ zu p-Toluylsäure oxydirt. Versetzt man die Lösung der Säure im Vitriolöl mit Benzol, so färbt sich die Lösung tiefroth und dann blauviolett, durch Verdünnen mit Wasser und Verdunsten des Benzols wird nun ein rothes Pulver gefällt. — $Ba(C_9H_7O_3)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln gefällt. — Ag.Ā. Lange Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. **o-Propioncumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Propioncumarin** $C_{10}H_8O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2Na$ mit Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1875, 590). — Rhombische Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 446) (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 292,5° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Riecht wie Cumarin. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kalter Kalilauge. Giebt bei starkem Schmelzen mit Aetzkali Sacliylsäure; vielleicht entsteht dabei zuvor Propioncumarsäure. Verbindet sich mit Brom zu einer klebrigen Flüssigkeit ($C_{10}H_8O_2.Br_2$?), welche mit Alkalien wieder Propioncumarin erzeugt.

Methyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. 1. *α*-Säure. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Natriumpropioncumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 429). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 449). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Ligroïn. Liefert beim Behandeln mit H_2SO_4 oder PCl_5 Propioncumarin. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Das Baryumsalz ist amorph und in Wasser äußerst leicht löslich.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 274—275°; spec. Gew. = 1,1112 bei 15°, = 1,1061 bei 30°. Wandelt sich beim Destilliren nicht um in den Ester der *β*-Säure.

2. *β*-Säure. *Bildung.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN; vrgl. *J.* 1877, 793). — Monokline Krystalle (FLETCHER). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_{11}H_{11}O_2.Cl$. Wird durch H_2SO_4 polymerisirt (?). — Das Calciumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 150°). Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 286°. Spec. Gew. = 1,1279 bei 15°, = 1,1136 bei 30°.

β-**Aethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN). — Ziemlich große Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz bildet feine Nadeln, die sich mäßig leicht in kaltem Wasser lösen.

β-**Brompropioncumarin** $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_3Br.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Propioncumarin in Brom oder aus Natriumbromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dibrompropioncumarin $C_{10}H_6Br_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propioncumarin mit (2 Thln.) Brom und CS_2 auf 150° (PERKIN). — Krystalle. Wird von Kali erst beim Schmelzen angegriffen.

Propioncumarinsulfonsäure $C_{10}H_7O_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen von Propioncumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — $Ba(C_{10}H_7SO_5)_2 + xH_2O$. Glänzende Krystalle.

2. **Propion-p-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Zerfällt beim Sieden in CO_2 und Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ (?). — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$.

3. **Homocumarsäure** $CH_3.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (?) (SCHOTTEN, *B.* 11, 787).

4. **Phenyloxycrotonsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch 50—60-stündiges Kochen von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 100—150 Thln. Wasser, 5—6 Thln.

Blausäure (von 12%) und 7—8 Thln. conc. Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 8, 1145). — Nadeln. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + xH_2O$. Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem (Trennung der Phenyloxycrotonsäure von der Zimmtsäure).

5. **o-Propiophenoncarbonsäure** $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Phtalylpropionsäure zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Alkali in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure. $C_{11}H_8O_4 + H_2O = CO_2 + C_{10}H_{10}O_3$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1014). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 91—92°. — $Ag.C_{10}H_9O_3$. Ziemlich in Wasser lösliche, lange, feine Nadeln.

6. **Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (BURCKER, *Bl.* 35, 17). $C_4H_4O_3 + C_6H_6 = C_{10}H_{10}O_3$. — Blättchen. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Benzol und Aether. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$. Nadeln.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. **o-Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einkochen und schliefslichem Schmelzen von Butyrcumarin mit Kalilauge (PERKIN, *A.* 150, 84). — Flache Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 174°. Schwer löslich in Wasser und Chloroform (Trennung von Butyrcumarin); äufserst löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Blassgelber Niederschlag, der bald fast weifs und krystallinisch wird.

Butyrcumarin $C_{11}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 233). Entsteht auch beim Kochen von Butyrylsalicylaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 84). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 447). Schmelzp.: 70—71°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 299° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. Riecht wie Cumarin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Butyrcumarmethyläthersäuren $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. 1. α-Säure. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Behandeln von Natriumbutyrcumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 435). — Durchsichtige, monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 451). Schmelzp.: 88°. Mäfsig löslich in kochendem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. Liefert mit H_2SO_4 oder mit PCl_5 Butyrcumarin. — Das Baryumsalz ist sehr löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. Dickes Oel. Siedep.: 282°. Spec. Gew. = 1,1044 bei 15°, = 1,0882 bei 30°. Liefert mit H_2SO_4 Butyrcumarin.

2. β-Säure. Beim Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 793). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Ligroïn. — Das Baryumsalz ist in Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. — Das Silbersalz ist durchaus amorph (P., *Soc.* 39, 437).

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 292°. Spec. Gew. = 1,1100 bei 15°, 1,1008 bei 30°.

2. **p-Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°.

3. **Benzylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der **Aethylester** $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *A.* 187, 12). — *Darstellung.* Wie Aethylacetessigester $C_6H_9O_3.C_2H_5$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 179). — Der Aethylester ist flüssig. Siedep.: 276°; spec. Gew. = 1,036 bei 15,5° (gegen Wasser von 16,5°) (C., B.). Wird durch sehr conc. alkoholische Kalilauge in Weingeist, CO_2 und das Keton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ zerlegt. Mit Natriumamalgam (und wässrigem Alkohol) entsteht Benzyloxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3$.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. **Valeriancumarsäure** $OH.C_6H_4.C_5H_8.CO_2H$. **Valeriancumarin** $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Valeriansäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 235). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 301°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

2. **Methylbenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3)(C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$ bildet sich, wenn Benzylacetessigester mit Natriumalkoholat und dann mit Jodmethyl versetzt wird, oder aus Natriummethylacetessigester und Benzylchlorid (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 180).

Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 287°. Spec. Gew. = 1,046 bei 23° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Erhitzen mit höchst conc. Kalilauge in Weingeist, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

6. **Aethylbenzylacetessigsäure** $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3.CO.C(C_2H_5)(C_7H_7).CO_2H$.

Aethylester $C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylacetessigester, Natriumalkoholat und Jodäthyl (CONRAD, *B.* 11, 1057). — Siedep.: 295—298°.

7. **Pipitzahoïnsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzel von Dumerilia Humboldtia, *Lessing* (Mexico), die als Purgirmittel verwendet wird (WELD, *A.* 95, 188 u. *J.* 1855, 492). Wird aus der Wurzel durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); schief-rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe. — Das Baryumsalz ist dunkel-purpurfarbig und in Wasser sehr wenig löslich. Aus den Salzen der Alkalien und Erden wird durch CO_2 die freie Säure abgeschieden. — $Pb.C_{15}H_{18}O_3$. — $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Dunkel-grünlichbraun, amorph. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{15}H_{19}O_3$. Dunkel-purpurfarbiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

CXIII. Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. **Cumarilsäure** (o-Oxyphenylpropiolsäure) $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_4.C : C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlor- oder α-Bromcumarin $C_9H_5BrO_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 192—193°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, schwer in CS_2 und Chloroform. Wird von Aetzkali bei 180° nicht verändert. — Die Salze sind meist unlöslich oder schwer löslich. — Das Calcium- und Baryumsalz bilden krystallinische Niederschläge. — $Ag.C_9H_5O_3$. Weifser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$ mit verd. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 423). — Glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 124—126°. Mäfsig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, schwer in CS_2.

Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C : C.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dibromcumarin $C_9H_4Br_2O_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 179). — Nadeln. Schmilzt über 250°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Kali auf 180°.

Methyläthersäure $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrommelilotmethyläthersäure mit (50 procentiger) Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 419). $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H = 2HBr + CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem.

2. **Cinnamylameisensäure** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Brenztraubensäure mit Salzsäure (CLAISEN, CLAPAREDE, *B.* 14, 2472). Das Amid entsteht durch Stehenlassen einer, mit conc. Salzsäure versetzten, Lösung von Cinnamylcyanid $C_9H_7O.CN$ in Eisessig (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124). — *Darstellung.* Ein bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Brenztraubensäure bleibt einige Tage stehen und wird dann mit Eiswasser versetzt. Man übersättigt hierauf vorsichtig mit Soda, lässt längere Zeit stehen und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Sie wird dann mit HCl übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung entwässert man durch $CaCl_2$ und verdunstet sie an der Luft (CLAISEN, CLAPARÈDE). — Syrup, der im Exsiccator zur hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Wird von Alkalien schon in der Kälte, allmählich in Brenztraubensäure und Bittermandelöl zerlegt. Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich. — $Ag.C_{10}H_7O_3$. Schwer löslicher Niederschlag.

Amid $C_{10}H_7O_2.NH_2$. Flache Prismen und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 129 bis 130° (CL., A.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, löslich in

Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge, dabei in NH_3 und Cinnamylameisensäure zerfallend.

3. **Benzylidenacetessigsäure** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der **Aethylester** $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester (CLAISEN, *B.* 14, 347). $C_7H_6O + C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5 + H_2O$. — Der Aethylester ist ein hellgelbliches, dickflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 295—297°; siedet unzersetzt bei 180—183° bei 17 mm. Giebt mit Brom ein Additionsprodukt $C_{11}H_9Br_2O_3.C_2H_5$, das aus Ligroïn in feinen Prismen krystallisirt, bei 97° schmilzt und sich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol löst, schwer in Ligroïn und Alkohol.

4. **Podocarpinsäure** $C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{15}.C_6H_2(CH_3)(OH).CO_2H$. *Vorkommen.* Bildet den fast einzigen Bestandtheil des Harzes in den Stämmen alter Bäume von Podocarpus cupressina var. imbricata, *Blume* (Java) (OUDEMANS, *A.* 170, 213). — *Darstellung.* Das Harz wird mit Alkohol (von 93%) ausgezogen und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie sich nicht trübt. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder besser: man löst je 27 Thle. der Säure in der Lösung von 14 Thln. krystallisirter Soda, dampft ein und krystallisirt das Natriumsalz aus Wasser um. — Sehr dünne, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +136°$. Zerfällt bei 300° in Wasser und das Anhydrid $C_{34}H_{42}O_5$, und dieses liefert bei weiterem Erhitzen CO, CO_2, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ u. a. Körper. Schwache einbasisch-zweiatomige Säure; verhält sich vielfach wie Salicylsäure. Liefert mit Salpetersäure Nitroderivate. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Methanthren $C_{15}H_{12}$. Beim Glühen des Calciumsalzes werden p-Kresol, Carpen C_9H_{14}, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ und Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ gebildet. — $NH_4.C_{17}H_{21}O_3.C_{17}H_{22}O_3 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Körner. Verliert bei 100° alles Ammoniak. — $Na.C_{17}H_{21}O_3 + 7H_2O$. Lange Nadeln; löslich in 3 Thln. Wasser von 21; $[\alpha]_D = +86,1°$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$ und $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, $+ 8 + 9$ und $+15H_2O$. — $Ba.C_{17}H_{20}O_3 + 8H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_{17}H_{20}O_3 + H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 2C_{17}H_{22}O_3 + 10H_2O$. — $Cu(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 10H_2O$. — $Cu.C_{17}H_{20}O_3 + xH_2O$. — $Ag.C_{17}H_{21}O_3 + 2^1/_2H_2O$.

Methylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (O.). Kleine Körner (aus Weingeist). Schmelzp.: 174°.

Aethylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Weingeist (O.).

Acetpodocarpinsäure $C_{19}H_{24}O_4 = C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Podocarpinsäure mit Acetylchlorid (O.) — Sehr kleine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Erweicht bei 100°, ist aber erst bei 152° ganz geschmolzen.

Brompodocarpinäthyläthersäure $C_{19}H_{25}BrO_3 = C_{17}H_{20}Br(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von Podocarpinsäure und Brom in alkoholhaltigem Aether und Verdunsten scheidet sich das Alkoholat $C_{19}H_{25}BrO_3.C_2H_6O$ ab. Dieses bildet große Krystalle, welche oberhalb 80°, unter Verlust allen Alkohols, schmelzen. Sie lösen sich in $CHCl_3$ und Alkohol. — Die freie Brompodocarpinäthyläthersäure ist ein Krystallpulver, das bei 158° schmilzt und sich in Alkohol und $CHCl_3$ löst. Ihre Alkalisalze trocknen zu gallertartigen Massen ein.

Nitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Man digerirt längere Zeit Podocarpinsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 5—6 Thln. Wasser (O.). — Kleine, glänzende, unregelmäßige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $(NH_4)_2.C_{17}H_{19}NO_5 + 4H_2O$. Granatrothe Oktaëder. Wird von Wasser, unter Abscheidung freier Säure, zersetzt. — $Na_2.\bar{A} + 9H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 5^1/_2H_2O$. Rothe Nadeln mit grünem Metallreflex. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Orangerothe, feine Nadeln; kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Lange, rothe Nadeln. Krystallisirt mit $3H_2O$ in kaffeebraunen, kugeligen Aggregaten. — $Ba(C_{17}H_{20}NO_5)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Podocarpinsulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (O.). — Blassgelbe, oktaëdrische Krystalle (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, ziemlich löslich in Weingeist. — $K_2.C_{17}H_{18}N_2O_7 + 5H_2O$. Dunkelcarminroth mit grünen Metallreflex; sehr löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Braunrothe Blätter, kaum löslich in Wasser und Weingeist. — $Ag_2.\bar{A} + 4H_2O$. Orangefarbene Flocken.

Amidopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$. *Darstellung.* Aus der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure (O.). — Sehr unbeständig. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + ^1/_2H_2O$.

Podocarpinsulfonsäure $C_{17}H_{21}O_3(SO_3H) + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Podocarpinsäure mit 3 Thln. Vitriolöl auf 60° (O.). — Amorphe, wachsähnliche Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{20}SO_6 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 7H_2O$. Kleine, dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{17}H_{20}SO_6 + 8H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{21}SO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des zweibasischen Salzes mit Essigsäure. — Kleine Krystalle; in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz.

Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methanthrol u. a. Körpern, bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 261). — *Darstellung.* Das Destillationsprodukt wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und der nicht flüchtige Rückstand, für sich, im Vacuum destillirt. Hierbei geht zunächst Hydrocarpol und zuletzt Methanthrol über. — Aromatisch riechende, gelbe Masse von der Consistenz des Terpentins. Siedep.: 220° im Vacuum. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, CS_2, Kalilauge. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 360—400° in Carpen C_9H_{14}, p-Kresol C_7H_8O und Methanthrol. Giebt mit P_2O_5 Carpen.

Methanthrol $C_{15}H_{12}O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Hydrocarpol. — Krystallinisch. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether und Kalilauge.

5. **Anacardsäure** $C_{22}H_{32}O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Anacardiumfrüchten (von Anacardium occidentale L.) (STAEDELER, *A.* 63, 137). — *Darstellung.* Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Man löst ihn dann in 15—20 Thln. Alkohol und digerirt die Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Dadurch wird nur Anacardsäure gefällt, während das beigemengte flüssige Cardol gelöst bleibt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 26°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) Korksäure und Buttersäure (?). — $Ca.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von anacardsaurem Alkali mit alkoholischem Chlorcalcium als gelatinöser oder körniger Niederschlag erhalten. — $Ba.C_{22}H_{30}O_3$ (bei 80°). Niederschlag. — $Pb.C_{22}H_{30}O_3$. Körniger Niederschlag; wird durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, in siedenden alkoholischen Lösungen, erhalten. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein Doppelsalz $C_2H_3O_2.Pb.C_{22}H_{31}O_3$. — $Fe_2(C_{22}H_{30}O_3)_3.Fe(OH)_3 + 3H_2O$. Dunkelbraune, harzige Fällung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — $Ag.C_{22}H_{31}O_3$. Pulveriger Niederschlag.

CXIV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Oxynaphtoësäuren $C_{11}H_8O_3 = OH.C_{10}H_6.CO_2H$.

Diese Säuren leiten sich in derselben Weise von den Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$ ab, wie die Oxybenzoësäuren $C_7H_6O_3$ vom Phenol C_6H_6O.

1. **α-Carbonaphtolsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtol mit CO_2 und Natrium (ELLER, *A.* 152, 277; SCHAEFFER, *A.* 152, 291). — Sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 185—186° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine blaue Färbung. — Das Kaliumsalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt.

Azosulfobenzoësäure-α-Carbonaphtolsäure $C_{18}H_{12}N_2SO_8 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H).N_2.C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Diazobenzoësulfonsäure (aus m-Amidobenzoë-β-Sulfonsäure dargestellt) auf eine alkalische Lösung von α-Carbonaphtolsäure (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Braune, bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

2. **β-Carbonaphtolsäure.** β-Naphtol wird durch Behandeln mit CO_2 und Natrium viel schwerer in eine Säure $C_{11}H_8O_3$ umgewandelt als α-Naphtol (SCHAEFFER, 152, 292). — Aehnelt der α-Carbonaphtolsäure. Eisenchlorid bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violettschwarze Färbung.

3. α-(αα-)**Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Durch Schmelzen von α-Naphtoë-α-Sulfonsäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 121; STUMPF, *A.* 188, 4). — Feine, lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—237°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigvioletten Niederschlag. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalk in CO_2 und α-Naphtol. — Die Salze der Erden scheinen sich an der Luft zu oxydiren.

4. β-($\alpha\beta$-)**Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Naphtoë-β-Sulfonsäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 6). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser); Drusen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 245—247°. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und β-Naphtol.

5. γ-($\alpha\beta$-)**Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Naphtoë-γ-Sulfonsäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 8). — Kleine, verästelte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und β-Naphtol.

6. α-**Oxy**-β-**Naphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Naphtoësulfonsäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 125; STUMPF, *A.* 188, 11). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 210—211° (S.). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigrothen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und α-Naphtol.

CXV. Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Säuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. **Benzilsäure** (Diphenylglykolsäure) $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit alkoholischer Kalilauge (LIEBIG, *A.* 25, 25; ZININ, *A.* 31, 329). Durch Kochen von Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$ mit Barytwasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Benzil in 5 Thle., mit wenig Wasser vermischtes, schmelzendes Kali ein (E. FISCHER, *B.* 14, 326), löst die Schmelze in Wasser und fällt mit HCl. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Ist ihr viel Benzoësäure beigemengt, so behandelt man sie mit einer ungenügenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst (JENA, *A.* 155, 79). — Kleine, monokline Nadeln. Schmelzp.: 150° (JENA); in höherer Temperatur nimmt die geschmolzene Masse eine tiefrothe Farbe an. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe (charakteristisch). Schmeckt bitter. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzilsäure auf 180° entstehen Dibenzilsäure $C_{28}H_{22}O_5$, Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$, Benzophenon u. a. Körper. Benzilsäure wird von Chromsäure zu CO_2 und Benzophenon oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk liefert sie CO_2 und Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH.OH$. Von HJ wird sie zu Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$ reducirt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZININ). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krusten, leicht löslich in Wasser (JENA). Schmilzt unter heifsem Wasser; krystallirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln (SYMONS, ZINCKE). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen zur rothen Flüssigkeit (ZININ). — $Ag.\bar{A}$. Unbeständiger Niederschlag; entwickelt bei längerem Kochen mit Wasser Benzophenon.

Aethylester. Flüssig, nicht destillirbar (JENA).

Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von 4 Thln. Benzoïn mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 15 Thln. Alkohol (von 92%) auf 150°. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei Aethyl- und Hydrobenzoïn zurückbleiben, und die wässrige Lösung mit HCl gefällt (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 96). — Hellgelbe, terpentinähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich nicht in kalter Sodalösung oder Ammoniak; löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge, fast gar nicht in wässriger. Destillirt unzersetzt (?).

Chlorid $C_{14}H_{11}O_2.Cl$. Flüssig. Siedet gegen 270° (CAHOURS, *A.* 70, 46).

Anhydrid (Dibenzilsäure) $C_{28}H_{22}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzilsäure auf 180° (JENA, *B.* 2, 385). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Benzilsäure um. — Beim Erhitzen von Benzilsäure mit P_2O_5 scheint Benzil zu entstehen (JENA, *B.* 3, 416).

2. **o-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid der Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure mit Zink und Salzsäure (ROTERING, *J.* 1875, 596).

Das **Anhydrid** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{C_6H_4}\rangle CO$ ist ein in Wasser unlösliches Pulver, das sich schwer in kaltem, leicht in heifsem absoluten Alkohol und in Aether löst und

daraus in Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 115°. Wird von Oxydationsmitteln in o-Benzoylbenzoësäure übergeführt. Unlöslich in NH_3; wird von Kali erst nach längerem Erwärmen gelöst unter Bildung von o-benzhydrylsaurem Salz. Aus der kalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid. Beim Erhitzen des Anhydrids mit PCl_5 auf 130—140° entstehen Anthrachinon und gechlorte Anthracene. — Salze der o-Benzhydrylbenzoësäure lassen sich nur durch Behandeln des Anhydrids mit Alkalien oder Erden, in Gegenwart von Alkohol, darstellen. Von Wasser werden sie zersetzt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Amorph, glasartig. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph, glasartig; löslich in Alkohol.

3. **p-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, *A.* 161, 102). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Nicht unzersetzt flüchtig. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Toluol. Löst sich mit gelbrother Farbe in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; HJ oder Natriumamalgam reduciren zu Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$.

Salze: ROTERING, *J.* 1875, 598. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. — $Na.\bar{A}$. Blättchen. — $K.\bar{A}$. Sehr lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (Z.). — $Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (Z.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, löslich in viel Wasser (Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 109—110° (ROTERING).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.C_2H_5$. Syrup (ROTERING).

4. **Benzyloxybenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylphenol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 440). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln.

2. Säuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. **Benzylkresotinsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2}{CH_3}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzyl-p-Kresol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ mit CO_2 und Natrium (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 11, 2030). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 164—166°.

2. **Säure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid $C_6H_5.CH_2.CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C_6H_4}\!>\!CO$ dieser Säure entseht beim Behandeln von o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1020). — Das **Anhydrid** krystallisirt aus Aetheralkohol in langen Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heißen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren das unveränderte Anhydrid gefällt.

3. **Lapachosäure.** *Vorkommen.* Im Lapacho, einem südamerikanischen Farbholze (einer Bigoniacee) (PATERNÒ, *J.* 1879, 908). — Monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1880, 831). Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Naphtalin und Isobutylen und mit HNO_3 Phtalsäure. Liefert ein Monobrom- und ein Diacetylderivat.

3. Säuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. **Oxatolylsäure** (Dibenzylglykolsäure) $(C_6H_5.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN mit (2 Mol.) rauchender Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 13, 2220) $(C_7H_7)_2.CO + CNH = (C_7H_7)_2C(OH).CN$. Beim Kochen von vulpinsaurem Kalium mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,05—1,15). $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O$ (Holzgeist) (MÖLLER, STRECKER. *A.* 113, 69). — Geradrhombische, vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (SPIEGEL). Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2—1,3) in **Oxalsäure** und Toluol. $C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_7H_8$. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Nitrooxatolylsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht ein mit Wasserdämpfen etwas flüchtiges, leicht lösliches Oel, offenbar ein Anhydrid. PCl_5 erzeugt einen Phosphorsäureester. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Krystalle (aus wässrigem Alkohol), schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (SPIEGEL, *B.* 14, 1687).

Aethylester $C_{18}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.C_2H_5$. Säulen. Schmelzp.: 45,5° (M., S.).

Phosphorsäureester $C_{16}H_{15}O_2.H_2PO_4$. *Darstellung.* Man behandelt Oxatolylsäure mit PCl_5 und gießt das Produkt in Wasser (SPIEGEL). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 160°.

Acetyldibenzylglykolsäure $C_{18}H_{18}O_4 = (C_7H_7)_2.C(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL, *B.* 14, 1688). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab, kocht den Rückstand mit Soda und fällt die Lösung durch Säure. — Blättchen (aus Chloroform + Ligroïn). Schmelzp.: 106°.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetyldibenzylglykolsäure auf 190—200° (SPIEGEL, *B.* 14, 1689). $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)O_3 = C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Man krystallisirt das Produkt erst aus Ligroïn + Benzol und dann aus Benzol um. — Sehr kleine Prismen. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in heißem Benzol und CS_2, schwer in Ligroïn. Wird schon von kalter Sodalösung in Dibenzylglykolsäure übergeführt.

Amid $C_{16}H_{15}O_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL, *B.* 14, 1688). — Lange, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Aether. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren; wird von Salzsäure erst bei 140° zu Dibenzylglykolsäure verseift.

Nitril $C_{16}H_{15}NO = (C_7H_7)_2.C(OH).CN$. Flache Rhomben (aus Alkohol). Wird bei 113° flüssig. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge in HCN und Dibenzylketon. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° NH_3 und Oxatolylsäure (SPIEGEL).

2. **Säure aus Reten.** *Bildung.* Entsteht, neben Retensäure $C_{18}H_{18}O_2$ und Dioxyretisten, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 108). — *Darstellung.* Siehe Retensäure. — Blätter oder Schuppen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Na. $C_{16}H_{15}O_3$. Hellgelbe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Große Blätter.

4. **Tetrahydrocornicularsäure** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen, möglichst neutral gehaltenen Lösung von Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *B.* 14, 1692). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid und Wasser.

Anhydrid $C_{17}H_{16}O_2$. Dünne, flache Nadeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp,: 69—71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Wandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Tetrahydrocornicularsäure um.

5. **Cuminilsäure** $C_{20}H_{24}O_3 = (C_3H_7.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cuminil $C_9H_{11}.CO.CO.C_9H_{11}$ in 10 Thle., mit wenig Wasser versetztes, schmelzendes Kali (BOESLER, *B.* 14, 326). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit Vitriolöl eine gelbrothe Färbung. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure Cuminsäure und ein indifferentes Oel. — $Ba(C_{20}H_{23}O_3)_2$.

CXVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ sind entweder Ketonsäuren oder Oxysäuren. Säuren der ersten Art erhält man durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder Ketonen. So lässt sich z. B. Benzoylbenzoësäure sowohl durch Oxydation von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$, wie von Phenyltolylketon, darstellen:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$$
$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketonsäuren beruht auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 306).

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Eine analoge Reaktion ist auch mit einem Isophtalsäurederivat durchgeführt worden. Lässt man Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Isophtalsäurechlorid einwirken, so resultirt das Chlorid der m-Benzoylbenzoësäure.

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO.Cl)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.Cl + HCl.$$

Die Ketonsäuren nehmen bei der Reduktion natürlich 2 Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Durch eine weitere Reduktion verlieren sie den Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Ketonsäuren 2 Mol. der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5.CO_2K + H_2O.$$

Die Oxysäuren sind ungesättigte Verbindungen. Man erhält sie (ganz ähnlich wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$) durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit den Salzen der Säuren $CnH_{2n-8}O_2$ und einem wasserentziehenden Mittel (Essigsäureanhydrid).

$$C_7H_6O_2 \text{ (Salicylaldehyd)} + C_6H_5.CH_2.CO_2Na = C_{15}H_{11}O_3.Na + H_2O.$$

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. o-**Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (BEHR, DORP, *B.* 7, 17), β-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 32) oder Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$ (HEMILIAN, *B.* 11, 838) mit Chromsäuregemisch. Beim Behandeln eines Gemisches von Phtalsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium. $C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_{10}O_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 739). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 150 g Chloraluminium in die heiſse Lösung von 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 l Benzol ein, gieſst nach dem Erkalten das Benzol ab, zerlegt den Rückstand mit HCl und nimmt ihn hierauf in Sodalösung auf. Aus der Lösung wird durch HCl Benzoylbenzoësäure gefällt, die man aus Xylol umkrystallisirt (PECHMANN, *B.* 13, 1612). — Lange, breite Nadeln (aus heiſsem Wasser); trikline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 727). Schmelzp.: 85—87° (PLASKUDA, *B.* 7, 987), 93—94° (HEMILIAN). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 127°. In heiſsem Wasser viel leichter löslich als p-Benzoylbenzoësäure. Liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180—200° Anthrachinon. $C_{14}H_{10}O_3 = C_{14}H_8O_2 + H_2O$ (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wird Anthrachinonsulfonsäure gebildet (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Wird von Natriumamalgam erst in Benzhydrylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_3$ und dann in Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$ übergeführt. Giebt beim Erhitzen mit Phenol und $SnCl_4$ Monoxydiphenylphtalid (das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$). Verbindet sich direkt mit Resorcin und Pyrogallol zu Säureanhydriden (Phtaleïnen). Auch beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Aluminiumchlorid entstehen Säureanhydride. $C_{14}H_{10}O_3 + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + H_2O$.

Salze: PLASKUDA, *B.* 7, 987. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in heiſsem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph; löslich in heiſsem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag; schmilzt unter heiſsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heiſsem Wasser).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 52° (PL.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Rhomboëder. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (PL.).

Anhydrid $C_{28}H_{18}O_5 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.CO)_2O$. *Bildung.* Bei der Destillation des gemischten Essigbenzoylbenzoëanhydrides (PECHMANN, *B.* 14, 1866). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Benzoylbenzoësäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Groſse, kochsalzähnliche Krystalle. Schmelzp.: 112° Zerfällt bei 200° in Essigsäureanhydrid und Benzoylbenzoëanhydrid. Unlöslich in Alkalien; wird durch längeres Kochen mit Alkalien in Benzoylbenzoësäure uud Essigsäure gespalten. Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenylphtalid $C_{20}H_{14}O_2$.

Brombenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9BrO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (roher) Bromphtalsäure in Benzol mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 12, 2126). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—221°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 180° Bromanthrachinon.

2. m-**Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der p- und o-Säure, bei der Oxydation von rohem Benzyltoluol mit Chromsäuregemisch (ROTERING, *J.* 1875, 599). Beim Behandeln eines Gemisches von Isophtalsäurechlorid und Benzol mit Chloraluminium. $C_6H_4(COCl)_2 + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_4.COCl + HCl$ (ADOR, *B.* 13, 320). Beim Erhitzen eines Gemenges von (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid mit (2 Mol.) Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (DOEBNER, *A.* 210, 277). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in Wasser ist die gleiche wie jene der p-Benzoylbenzoësäure. Liefert beim

Glühen mit Natronkalk Benzol und beim Schmelzen mit KOH Benzoësäure. — Ca.Ā₂. Krümeliges Pulver (R.). — Ba.Ā₂. Aehnelt dem Calciumsalz; leicht löslich in Wasser (R.). Krystallisirt in Blättern (A.). — Ag.Ā. Amorphes, fast unlösliches Pulver (R.); Blättchen (A.).

3. **p-Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol, p-Phenyltolylketon (ZINCKE, *A.* 161, 98), α-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 32) oder p-Phenylbenzophenon $C_{19}H_{14}O$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 438) mit Chromsäuregemisch. — *Darstellung*. Man kocht 2—3 Tage lang ein Gemisch von 10 Thln. (rohem) Benzyltoluol, 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 90 Thln. H_2SO_4 und 270 Thln. H_2O. Die gebildete Säure löst man in NH_3 und fällt mit $BaCl_2$ das Baryumsalz der p-Benzoylbenzoësäure. Gelöst bleibt o-Benzoylbenzoësäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), die man von den letzten Spuren der p-Säure dadurch befreit, dass man sie an Kalk bindet und das Calciumsalz mit absolutem Alkohol kocht, wobei nur o-Salz in Lösung geht (PLASKUDA, *B.* 7, 987; ROTERING, *J.* 1875, 595). — Blättchen (aus heißem Wasser); monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 726). Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether, schwer in. Benzol und $CHCl_3$. Sublimirt in Blättchen.

Salze: ZINCKE. — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ein saures Salz ($OH.Ba.C_{14}H_9O_3$?) (GOLDSCHMIEDT). — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag. Löst sich sehr wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 107°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als der Methylester der o-Säure (PLASKUDA, *B.* 7, 988).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 52° (PLASKUDA),

Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$. 1. α-Säure. *Darstellung*. Durch Auflösen von Benzoylbenzoësäure in Salpeterschwefelsäure (PLASKUDA, *B.* 7, 988). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich schwer in Wasser.

β-Säure $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung*. Bei längerem Kochen von Dinitro-p-Phenyltolylketon mit CrO_3 und Essigsäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 7, 984). — Seideglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 211—212°.

4. **Diphenylenglykolsäure** $C_{14}H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung*. Entsteht, neben Diphenylenketon und Fluorenalkohol, bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge (BAEYER, *B.* 10, 125). — *Darstellung*. Man kocht Phenanthrenchinon mit conc. Natronlauge, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so lange bis sich der größte Theil desselben zur dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Dann verdünnt man mit Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (FRIEDLÄNDER, *B.* 10, 534). — Glänzende Blättchen. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine indigblaue Lösung, aus welcher durch Wasser Fluorenäther $(C_{13}H_9)_2O$ gefällt wird. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt. Wird von Chromsäuregemisch zu Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° tritt fast quantitative Spaltung in CO_2 und Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ ein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird Diphenylenessigsäure $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet. — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 92° (FRIEDLÄNDER).

Dibormdiphenylenglykolsäure $C_{14}H_8Br_2O_3$. *Darstellung*. Man fügt Brom zu, in Wasser suspendirter, Diphenylenglykolsäure (FRIEDLÄNDER). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch leicht in CO_2 und Dibromdiphenylenketon gespalten.

Aethylester $C_{16}H_{12}Br_2O_3 = C_{14}H_7Br_2O_3.C_2H_5$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150—151°.

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. **o-Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_{15}H_{12}O_3 + H_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung*. Beim Kochen des Anhydrids mit Kalilauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11,

1018). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 74—75°. Verliert bei 50° und auch beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird dann halbflüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190° zu Dibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid einer Säure $C_{15}H_{14}O_3$. Beim Kochen mit NH_3 wird ein imidartiger Körper gebildet. — $Ag.C_{15}H_{11}O_3$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid (Benzylidenphtalyl) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei gelindem Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. α-Toluylsäure und 1 Thl. Natriumacetat. $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{15}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Wird von verdünntem Ammoniak gar nicht, von concentrirtem erst nach längerem Erwärmen gelöst. Schneller wirkt heifse Kalilauge wobei Desoxybenzoïncarbonsäure entsteht.

Imidartiger Körper $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C = CH_2.C_6H_5.}_{CO - N}\rangle$ *Darstellung.* Man erhitzt 12 Stunden lang Desoxybenzoïncarbonsäure mit NH_3 und krystallisirt das ausgeschiedene, unlösliche Reaktionsprodukt aus Alkohol um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1682). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser.

2. **p-Toluyl-o-Benzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O (CH_3:CO:CO_2H = 4:1:2$[1]$)$. *Darstellung.* Zu einem Gemisch von 100 g Phtalsäureanhydrid und 250 g Toluol setzt man allmählich 150 g $AlCl_3$. Man erwärmt schliefslich und giebt, sobald die Entwickelung von HCl fast aufgehört hat, vorsichtig Wasser hinzu. Die freie Säure wird aus Toluol umkrystallisirt (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 505). — Kurze Nadeln (aus Toluol), durchsichtige Prismen (aus Toluol + Alkohol). Scheidet sich aus heifser, wässriger Lösung als milchiger Niederschlag ab, der allmählich sich in Blättchen umwandelt. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 146°. Nicht unzersetzt destillirbar. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und in kochendem Toluol. Das Natriumsalz zerfällt beim Schmelzen mit 5—6 Thln. Kali in Benzoësäure und p-Toluylsäure. — Das Calciumsalz ist amorph und löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich. — $Cd.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser. — Das Zink- und Nickelsalz sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schmelzen unter heifsem Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, schmale Tafeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 53°. Siedet unter theilweiser Zersetzung (FR., CR.).

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 68—69° (FR., CR.).

3. **Toluylbenzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Ditolylketon $(C_7H_7)_2CO$ und Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$, bei der Oxydation von Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ (WEILER, *B.* 7, 1184) oder von Ditolyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) mit Chromsäuregemisch. — Wird aus den Lösungen ihrer Salze, durch Säuren, als ein äufserst gelatinöser Niederschlag gefällt. Krystallisirt aus Holzgeist oder Aceton in feinen Nadeln. Schmelzp.: 222° (W.; F.); 228° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Holzgeist, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. — $K.C_{15}H_{11}O_3$. Lange Nadeln; in Wasser viel weniger löslich als das Kaliumsalz der Benzophenondicarbonsäure. — $Ag.\bar{A}$ (ADOR, CRAFTS).

4. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl.CH_3$ — s. Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

5. **Phenyl-o-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5)CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Acetylphenyl-o-Cumarsäure, durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *J.* 1879, 731). Man trennt beide Körper durch Sodalösung.

Anhydrid (Phenylcumarin) $C_{15}H_{10}O_2$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Geruchlos. Giebt mit Natriumamalgam eine in Prismen krystallisirende, bei 120° schmelzende Säure.

Acetylphenyl-o-Cumarsäure $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. Sehr feine Nadeln (aus kochendem Wasser). Erweicht bei 170—180° und zersetzt sich unter Bildung von Phenylcumarin (?). Löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. — $Ag.C_{17}H_{13}O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser).

6. **p-Oxyphenylzimmtsäure** $C_{15}H_{12}O_3$. Der Methyläther, **p-Methoxylphenylzimmtsäure** $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5)CO_2H$ entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Anisaldehyd und phenylessigsaurem Natrium (OGLIALORO,

J. 1879 731). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Zersetzt sich in höherer Temperatur in CO_2 und Methoxylstilben $CH_3O.C_{14}H_{11}$; ebenso, zum Theil, beim Erwärmen mit Barytwasser. Wenig löslich in Wasser, mäſsig in Aether.

3. Hydrocornicularsäure (Diphenyloxyangelikasäure) $C_{17}H_{16}O_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäur $C_{18}H_{12}O_5$ mit Zinkstaub (SPIEGEL, *B.* 14, 1690). $C_{18}H_{12}O_5 + H_4 = C_{17}H_{16}O_3 + CO_2$. Man kocht bis die Lösung durch HCl nicht mehr gelb, sondern weiſs gefällt wird, fällt dann die Lösung durch HCl fraktionnirt, kocht den ersten Niederschlag mit HCl und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Sehr dünne, lange Prismen (aus heiſsem Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in CS_2 und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge in Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ und Toluol. Wird von Natriumamalgam zu Tetrahydrocornicularsäure reducirt. — Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht lösliche Firnisse. — Mit $CaCl_2$ giebt das Ammoniaksalz einen krystallinischen Niederschlag. — $Ag.C_{17}H_{15}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J oder durch Behandeln von Pulvinsäuremethylester mit Zinkstaub und NH_3 (oder Essigsäure). — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (SP.).

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig, in heiſsem Alkohol und CS_2, wenig in Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Hydrocornicularsäure übergeführt.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. **Duroylbenzoësäure** $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 508). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2, Durol und Benzoësäure. Mehrere Salze der Säure schmelzen beim Erhitzen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol.

2. **Dibenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$. Der **Aethylester** $C_2H_5.C_{18}H_{17}O_3$ dieser Säure entsteht wenn man Benzylacetessigester $C_2H_5.C_{11}H_{11}O_3$ mit Natrium und dann mitBenzylchlorid behandelt (EHRLICH, *A.* 187, 24). — Der Ester ist eine ziemlich dickliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

CXVII. Säure $C_nH_{2n-20}O_3$.

Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\!\! \begin{matrix} CO \\ CO_2H \end{matrix}$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe, durch CO und direkte Bindung verknüpft, mit —CO_2H.]

Bildung. Bei der Oxydation von Idryl $C_{15}H_{10}$ (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149). — *Darstellung.* Je 100 g Idryl werden mit 600 g $K_2Cr_2O_7$ und einem kalten Gemisch von 1000 g Vitriolöl und dem fünffachen Volumen Wasser langsam erhitzt. Die abgeschiedene Säure wird abfiltrirt, in Soda gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man bindet sie an Baryt und zerlegt das umkrystallisirte Baryumsalz durch HCl (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 6). — Zolllange, orange-

rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Wird von Natriumamalgam in Fluorensäure $C_{14}H_{10}O_2$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren $C_{13}H_{10}$ und beim Schmelzen mit Kali Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$.

Salze: FITTIG, GEBHARD. — $Ca(C_{14}H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, schwach gefärbte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, sehr schwer löslicher Niederschlag.

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_7(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Diphenylenketoncarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, LIEPMANN). — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in heifsem absoluten Alkohol, leicht in Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

CXVIII. Säuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. **Naphtoyl-o-Benzoësäure** $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. Naphtalin und 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. Aluminiumchlorid (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 531). — Kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173,5°. Fast unlöslich in kochendem Wasser. — Das Baryumsalz krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln; es löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. **Säure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$ mit Chromsäuregemisch (HAMILTON, *B.* 7, 1210). Zur Reinigung bindet man die Säure an Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. — Undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange Nadeln; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Triphenylcarbinol-o-Carbonsäure** $OH.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht. Ihr Anhydrid entsteht durch Eintragen von 60—70 g Aluminiumchlorid in ein constant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g Benzol. $C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + 2HCl$ (BAEYER, *A.* 202, 50). Es entsteht auch durch Behandeln eines Gemenges von Benzol und o-Benzoylbenzoësäure mit Chloraluminium, ganz glatt aber beim Eintragen von 1 Thl. Aluminiumchlorid in ein Gemenge von 1 Thl. Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid und 5 Thln. Benzol (PECHMANN, *B.* 14, 1865). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$.

Das **Anhydrid** (Diphenylphtalid, Phtalophenon) $C_{20}H_{14}O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 115° (P.). Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe. Wird von wässriger Kalilauge nicht gelöst und nicht verändert, löst sich aber beim Kochen mit stark überschüssiger Kalilauge. Die Lösung hält offenbar das Salz der Säure $C_{20}H_{16}O_3$, doch fällen Säuren aus der alkalischen Lösung wieder Anhydrid. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von Triphenylcarbinolcarbonsäure mit Zinkstaub entsteht Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$.

Dinitrodiphenylphtalid $(C_6H_4.NO_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 g Diphenylphtalid in 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen zwei isomere Dinitrodiphenylphtalide (BAEYER, *A.* 202, 66).

Diamidodiphenylphtalid $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man reducirt das Gemenge der beiden Dinitrodiphenylphtalide mit Zinn und Salzsäure und löst die freien Amidoderivate in heifsem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das α-Derivat aus (BAEYER).

α-Derivat. Entsteht in gröfserer Menge. Schmelzp.: 179—180°. Krystallisirt in dicken Platten. Ist im amorphen Zustande in Alkohol und Aether ziemlich leicht, im krystallisirten ziemlich schwer löslich, in Benzol und Wasser schwer, in Ligroïn nicht löslich. Löst sich in Eisessig mit rothvioletter Farbe. Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl Anthrachinon. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Phenolphtaleïn (das An-

hydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) über. Liefert beim Erhitzen mit Holzgeist und wenig Salzsäure auf 180° einen grünen Farbstoff.

β-Derivat. Krystallkrusten. Schmelzp.: 205°.

Tetramethyldiamidodiphenylphtalid (Dimethylanilinphtaleïn) $C_{24}H_{24}N_2O_2$ $=[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (oder Chlorid) auf Dimethylanilin, in Gegenwart von $ZnCl_2.C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_{24}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ (O. FISCHER, *A.* 206, 92). Wendet man Phtalylchlorid an, so entsteht daneben Phtalgrün. — *Darstellung.* 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid werden allmählich mit trocknem Chlorzink (eine dem Dimethylanilin gleiche Menge) versetzt, erst auf 100° und dann 4 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Hierauf löst man in heißer verdünnter Salzsäure, übersättigt mit Natron, destillirt das Dimethylanilin ab und krystallisirt das zurückbleibende Phtaleïn aus Benzol oder Alkohol um. — Lange, dicke Prismen oder rhomboëderartige Krystalle. Schmelzp.: 190—191°; destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub in das Phtalin $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (s. Säure $C_{20}H_{16}O_2$) über. Liefert beim Eindampfen mit conc. Salpetersäure Phtalsäure; beim Schmelzen mit Aetzkali treten Dimethylanilin, Benzoësäure und Phtalsäure auf. — Zweisäurige Base. Die sauren Salze sind beständiger als die neutralen. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl$. Krystallinisch. Verliert bei 100° 1 Mol. HCl. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Pikrat $C_{24}H_{24}N_2O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

Jodmethylat $C_{24}H_{24}N_2O_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus dem Phtaleïn mit CH_3J und Holzgeist bei 100° (F.) — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 185°.

Dibromdimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2=[N(CH_3)_2.C_6H_3Br]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Bromdimethylanilin (FISCHER, *B.* 10, 1623). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl$. Stahlblaue Nädelchen (aus Alkohol). — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.2HCl$. — $(C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hexanitrodimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dimethylanilinphtaleïn in rauchende Salpetersäure (FISCHER, *A.* 206, 99). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich völlig gegen 230°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, ziemlich leicht in heißem Eisessig.

Phtalgrün (Tetramethyldiamidophenyloxanthranol?) $C_{24}H_{24}N_2O_2=N(CH_3)_2.C_6H_4.C(OH)\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.N(CH_3)_2.CO}\rangle$ (?). *Darstellung.* Ein Gemisch von 10 Thln. Phtalsäurechlorid und 12 Thln. Dimethylanilin wird allmählich mit 10—12 Thln. $ZnCl_2$ versetzt, einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit NaOH gefällt. Die freien Basen werden durch Aether ausgezogen, durch Destillation mit Wasser aus ihnen das Dimethylanilin entfernt, die nicht flüchtigen Basen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit NH_3 gefällt nnd der getrocknete Niederschlag in nicht zu viel Benzol gelöst. Durch Ligroïn wird nun Dimethylanilinphtaleïn gefällt, das Filtrat verdunstet und das rückständige Oel mit Ligroïn behandelt (wobei noch etwas Phtaleïn ausgeschieden wird). Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen Tetramethyldiamidodiphenylmethan ab. Das Filtrat behandelt man mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die saure Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas über 100°, löst ihn dann in Alkohol und fällt durch Wasser salzsaures Phtalgrün; salzsaures Tetramethyldiamidodiphenylmethan bleibt hierbei gelöst (O. FISCHER, *A.* 206, 107). — Wird von Zn und HCl zu Leukophtalgrün reducirt. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl$. Grüngelbe, mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt mit $ZnCl_2$ ein, in messinggelben Nadeln krystallisirendes, Doppelsalz, das sich in Wasser mit lebhaft grüner Farbe löst.

Leukophtalgrün (Tetramethyldiamidophenylanthranol?) $C_{24}H_{24}N_2O$ = $N(CH_3)_2.C_6H_4.C—C_6H_3.N(CH_3)_2$ / $C_6H_4—C(OH)$ (?). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Phtalgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER). Das Produkt wird mit Natron übersättigt, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung concentrirt und durch Aether die Leukobase gefällt. — Glänzende, kleine Prismen. Schmelzp.: 235—236°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; leichter in heißem Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Oxydationsmittel (alkoholische Chloranillösung u. s. w.) in Phtalgrün übergeführt.

3. **Oxydiphenylmethancarbonsäure** $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.*

Beim Kochen von Oxydiphenylphtalid (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$) mit Natronlauge und Zinkstaub (PECHMANN, *B.* 13, 1616). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°. Wird in alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt und in Oxydiphenylphtalid zurück verwandelt. Zerfällt, mit Vitriolöl in Berührung, in Wasser und das Alkoholphenol $C_{20}H_{14}O_2$.

3. **Säure** $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure — **Phenyltolylphtalid** $C_{21}H_{16}O_2$ — entsteht durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemenge von Essig-o-Benzoylbenzoësäureanhydrid und Toluol (PECHMANN, *B.* 14, 1867). — Das Anhydrid ist unzersetzt destillirbar.

4. **Säure** $C_{22}H_{20}O_3 = (CH_3.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das **Anhydrid** dieser Säure — **Ditolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_2$ — wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung von p-Toluylbenzoësäure (S. 1508) aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 405; PECHMANN).

CXIX. Säure $C_nH_{2n-26}O_3$.

Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_3 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoresceïnchlorid $O(C_6H_3Cl)_2.C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (BAEYER, *A.* 183, 21). — Kleine rhomboëderähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 229—230°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. PCl_5 giebt ein in Alkalien unlösliches Chlorid.

CXX. Säure $C_nH_{2n-30}O_3$.

Säure $C_{22}H_{14}O_3 = \begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\rangle C(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid $C_{22}H_{12}O_2$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl. $2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O$ (HOENIG, *M.* 1, 251; vrgl. GRABOWSKY, *B.* 5, 725). — *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang 1 Thl. α-Naphtol mit $^1/_2$ Thl. entwässerter Oxalsäure und $^1/_2$ Thl. Vitriolöl auf 125—130°, kocht das Produkt zunächst mit Wasser, dann mit absol. Alkohol aus und löst den Rückstand in $CHCl_3$. — Das **Anhydrid** (Dicarbonyldinaphtylen) $C_{22}H_{12}O_2$ bildet blassrosenrothe Blättchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn; schwer löslich in kochendem Eisessig und $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ färbt sich, auf Zusatz von etwas festem Aetzkali, tief sattgrün. Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Chlor und Brom wirken substituirend.

Erhitzt man das Anhydrid längere Zeit mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, zerlegt die grün gewordene Masse mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether, so krystallisiren aus der ätherischen Lösung gelbgrüne Tafeln der Säure $C_{22}H_{14}O_3$, die bei 100° weich werden und Wasser verlieren.

Zweifach gechlortes Anhydrid $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Anhydrids (HOENIG). — Farblose monokline Tafeln.

Zweifach gebromtes Anhydrid $C_{22}H_{10}Br_2O_2$. Monokline Säulen (HOENIG).

CXXI. Säure $C_nH_{2n-34}O_3$.

Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ — siehe Benzoïn.

Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

CXXII. Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe sind einbasisch — dreiatomig. Zwei Hydroxylgruppen finden sich im Kerne, in der Seitenkette oder in beiden zugleich. Wir theilen danach

die Säure ein in (zweiatomige) Phenolsäuren, Glykolsäuren und Phenolalkoholsäuren:

$C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$ $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$

Phenolsäuren können auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O$. Durch Oxydation und Einführung von OH. Beides geschieht, wenn man die Sulfonsäure des Phenols mit Kali schmilzt.

$$OH.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + H_6.$$

2. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, am einfachsten durch Schmelzen von deren Disulfonsäuren mit Kali oder auch ebenso aus den Monosulfonsäuren der substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$C_6H_3(SO_3H)_2.CO_2H + 5KOH = C_6H_3(OH)_2.CO_2K + 2K_2SO_3 + 6H.$$
$$C_6H_3Cl(SO_3H).CO_2H + 2KOH = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H + K_2SO_3 + HCl.$$

3. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung von OH, sei es durch Behandeln der zugehörigen Amidosäuren mit salpetriger Säure, oder Schmelzen der Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren mit Kali.

$$(SO_3H).C_6H_3(OH).CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + 2H_2O.$$

4. Aus den ungesättigten dreiatomig-einbasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Behandeln mit Natriumamalgam oder bei der Oxydation mit Chamäleonlösung:

$$\underset{\text{Acetylferulasäure}}{(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CH:CH.CO_2H} + O + H_2O = \underset{\text{Acetylvanillinsäure.}}{(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CO_2H} + C_2H_4O_2.$$

5. Die ungesättigten zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$ geben bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) ebenfalls diese Säuren:

$$\underset{\text{Eugenol}}{OH.C_6H_3(OCH_3).C_3H_5} + O_4 = \underset{\text{Vanillinsäure.}}{OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H} + C_2H_4O_2$$

Die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ sind fest, leicht löslich in Alkohol und Aether und meist auch nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und zerfallen bei der Destillation (und ebenso beim Schmelzen mit viel Natron) in CO_2 und ein Oxyphenol. Mit Eisenchlorid geben sie größtentheils eine grüne, violette oder blaue Färbung, und zwar selbst dann, wenn keine Hydroxylgruppe neben dem Carboxyl sich befindet. In überschüssigem (festem) Alkali gelöst bräunen sich viele an der Luft. Viele von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ reduciren die Lösungen der edlen Metalle und alkalische Kupferlösung. Durch Behandeln mit Säurechloriden oder Säureanhydriden werden die Hydroxylgruppen gegen Säurereste ausgetauscht. Die entstandenen Verbindungen werden durch Alkalien und Vitriolöl leicht wieder in ihre Componenten zerlegt. Durch Behandeln der Säuren mit Aetzkali und Alkyljodiden führt man Alkylgruppen in den Kern ein. Die so gebildeten (mono- und di-)alkylirten Säuren sind flüchtiger als die Stammsubstanzen, lassen sich meist sublimiren und lösen sich weniger in Wasser. Sie sind auch meist beständiger, bleiben beim Kochen mit wässrigen Alkalien unverändert und verlieren das Alkyl nur beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Sind beide Hydroxylgruppen durch Radikale vertreten, so wird natürlich durch Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorgerufen. Die alkylirten und acidylirten Säuren entstehen durch Oxydation von Aethern ungesättigter Oxyphenole oder ungesättigter, dreiatomiger Säuren mit $KMnO_4$ (s. oben). — Einige von den dreiatomig-einbasischen Säuren finden sich in Flechten (z. B. Orsellinsäure); sie werden zur Darstellung von Farbstoffen (Orseille) benutzt.

Von Glykolsäuren ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, die Säure

$$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

Die Phenolalkoholsäuren sind bis jetzt nur durch Reduktion der entsprechenden Aldehydsäuren mit Natriumamalgam erhalten worden:

$$OH.C_6H_3.(CHO)CO_2H + H_2 = OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H.$$

Zu den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ gehören — der Formel nach — noch zwei besondere Gruppen von Säuren.

1. Die Additionsprodukte von Wasserstoff an die zweibasischen aromatischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren bilden sich offenbar dadurch, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Kern an einer Stelle, da nämlich, wo die Carboxylgruppen sich befinden, in eine einfache Bindung übergeht. Charakteristisch für diese Säuren ist die Leichtigkeit, mit der sie den angelagerten Wasserstoff verlieren und wieder in normale Derivate der aromatischen Reihe übergehen.

2. Die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, welche durch Abtrennung der Elemente des Wassers aus der Acetylessigsäure $C_4H_6O_3$ entsteht. Sie ist als eine sehr wasserstoffarme Säure der Fettreihe zu betrachten und liefert, bei der Zersetzung durch Natronlauge, nur Produkte der Fettreihe. Aber beim Behandeln mit Baryt scheint sie auch ein Derivat der aromatischen Reihe zu bilden.

1. Säuren $C_7H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$.

1. **Protokatechusäure** (a-o-Dioxybenzoësäure) $C_7H_6O_4 + H_2O(CO_2H:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung*. Beim Schmelzen mit Kali von Anissulfonsäure (MALIN, *A*. 152, 109), p-Kresolsulfonsäure und, in kleiner Menge, auch von o-Kresolsulfonsäure (BARTH, *A*. 154, 364), von m-Oxybenzoësulfonsäure, Bromanissäure, Jod-p-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësulfonsäure (BARTH, *A*. 159, 232), Nelkenöl (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A*. 139, 96), Piperinsäure (STRECKER, *A*. 118, 311), Catechin (KRAUT, DELDEN, *A*. 128, 285; MALIN, *A*. 134, 118), Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J*. 1876, 808), von Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A*. 127, 357); von Harzen (meist neben p-Oxybenzoësäure): Guajakharz (BARTH, HLASIWETZ, *A*. 130, 346), Benzoëharz, Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A*. 134, 277), Harz von Xanthorrhoea hastilis, Asa foetida, Opoponax, Myrrhe (HLASIWETZ, BARTH, *A*. 139, 78), von Gerbstoffen, Vanillin u. s. w. Beim Behandeln von Chinasäure mit wässrigem Brom (HESSE, *A*. 112, 52; 122, 221; FITTIG, MACALPINE, *A*. 168, 111). $C_7H_{12}O_6 + 2Br = C_7H_6O_4 + 2HBr + 2H_2O$. — *Darstellung*. Man schmilzt 3 Thle. Aetznatron bei schwacher Hitze und trägt, unter Umrühren, 1 Thl. feingepulvertes ostindisches Kino ein. Ist die Masse hell orangebraun geworden, so löst man sie in 20 Thln. heißem Wasser, säuert mit H_2SO_4 schwach an und lässt 24 Stunden kalt stehen. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *A*. 177, 188). — Zur Reinigung kann man auch die wässrige Lösung der Säure mit Bleizucker fällen und das unlösliche Bleisalz durch H_2S zerlegen (HLASIWETZ, BARTH, *A*. 130, 340). — Monokline Nadeln. Schmelzp.: 199° (HLASIWETZ); 194° (BARTH, SCHMIDT, *B*. 12, 1265). Spec. Gew. = 1,5415 bei 4° (SCHRÖDER, *B*. 12, 1612). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ und ebenso beim Schmelzen mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B*. 12, 1258). 1 g Säure löst sich in 53—55 ccm Wasser bei 14°; in 10—10,5 ccm bei 60°; in 3,5—3,7 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B*. 10, 211). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether; fast unlöslich in kochendem Benzol (Trennung der Protokatechusäure von anderen Säuren). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda dunkelroth wird. In der Lösung der Salze bewirkt Eisenvitriol eine violette Färbung. Protokatechusäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die FEHLING'sche Lösung. Sie giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure, so entstehen Oxalsäure, Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$ und daneben in kleinerer Menge Pikrinsäure, α-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°), m-Nitro-p-Oxybenzoësäure und Dinitrodioxychinon $C_6H_2(NO_2)_2O_4$ (GRUBER, *B*. 12, 514). — Die trockene Säure absorbirt 2 Mol. Ammoniakgas; das gebildete Salz $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ entwickelt aber schon an feuchter Luft NH_3 (HESSE, *A*. 112, 57). — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A*. 127, 360). Hält $3H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A*. 130, 349). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Krümelige Krystalle (H., PF.). Wird dieses Salz mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheiden sich Warzen $Ba_3(C_7H_3O_4)_2$ (bei 130°) ab (BARTH, *A*. 142, 246). — $Pb(C_7H_5O_4)_2.2PbO$ (bei 130°). Wird aus der wässrigen Lösung der Säure, durch Bleizucker, als amorpher Niederschlag gefällt (STRECKER; HESSE; HLASIWETZ, BARTH). Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Essigsäure krystallisirt $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$ in kleinen Krystallen (STRECKER; HLASIWETZ, BARTH).

Verbindungen von Protokatechusäure mit p-Oxybenzoësäure. *Bildung*. Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure und p-Oxybenzoësäure. Fällt man das Säuregemenge durch Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit H_2S, so krystallisirt eine

Verbindung beider Säuren $C_7H_6O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$ in kurzem Prismen. Diese Verbindung lässt sich weder durch Krystallisation noch durch fraktionirtes Fällen mit Bleizucker trennen. Nur Bromwasser bewirkt eine Scheidung, insofern p-Oxybenzoësäure zersetzt wird, und ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt. — Bleisalz: $Pb.C_{14}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A*. 134, 276).

Protokatechusäuremethylester $C_8H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. *Darstellung*. Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (P. MEYER, *B*. 11, 129). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 134,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid, in wässriger Lösung, dieselbe grüne Färbung wie Protokatechusäure.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_2H_5.C_7H_5O_4$. Prismen. Schmelzp.: 134° (cor.). Leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether (HESSE, *A.* 114, 295; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 113).

Protokatechu-m-Methyläthersäure (Vanillinsäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 8, 512) oder von Vanillin an feuchter Luft (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Eugenolacetat (TIEMANN, *B.* 9, 52, 419), Acetylferulasäure (TIEMANN, *B.* 9, 420), Acethomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202), Kresolacetat (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59) gehen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetylvanillinsäure über. Zuckervanillinsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Vanillinsäure und Glukose (REIMER, TIEMANN, *B.* 8, 516). Protokatechudimethyläthersäure zerfällt beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure auf 140° in p- und m-Protokatechumethyläthersäure (TIEMANN, *B.* 8, 514). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207° (*B.* 9, 414). 1 g Säure löst sich in 850—860 ccm Wasser von 14°, in 62—63 cc bei 75—80° und in 39—40 cc bei 95—100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Geruchlos (*B.* 10, 60). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure (gleiche Theile Säure vom spec. Gew. = 1,1 und Wasser) auf 150° in Chlormethyl und Protokatechusäure zerlegt. Diese Säure entsteht auch beim Schmelzen von Vanillinsäure mit Kali. Beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Kali entstehen Vanillin $C_8H_8O_3$ und Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5$. In dieser Reaktion verhält sich die Vanillinsäure ganz wie p-Oxybenzoësäure, und daraus folgt, dass in der Vanillinsäure die Hydroxylgruppe in der p-Stellung sich befindet. Vanillinsaures Calcium liefert, bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$, reines Guajacol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und bei der Destillation mit Calciumformiat geringe Mengen Vanillin (T., *B.* 8, 1123). — Die vanillinsauren Salze sind meist leicht löslich in Wasser, nur das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag. Das Silbersalz wird in krystallinischen Flocken gefällt. Es schwärzt sich sofort beim Erhitzen mit Wasser (T. *B.*, 8, 513).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Vanillinsäure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 128). — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 285—287°. Unzersetzt löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59). — Krystallinisch. Fast geruchlos. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 291—293°. Löst sich unzersetzt in mäſsig concentrirter, kalter Kalilauge.

Protokatechu-p-Methyläthersäure (Isovanillinsäure) $(CO_2H : OH : OCH_3 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Hemipinsäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl, CO_2 und Protokatechumethyläthersäure. $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4$ (FOSTER, MATTHIESSEN, *A. Spl.* 2, 378). Protokatechudimethyläthersäure spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Chlormethyl und die beiden isomeren Protokatechumethyläthersäuren (TIEMANN, *B.* 8, 514). Durch Erhitzen von (1 Mol.) Protokatechusäure mit (2 Mol.) Kali und (2 Mol.) Jodmethyl auf 150—170° entstehen die Methylester der Protokatechusäure, der Protokatechu-p-Methyläther- und Dimethyläthersäure (MATSMOTO, *B.* 11, 126); Vanillinsäuremethylester wird hierbei nicht gebildet (TIEMANN, *B.* 8, 513). Methylnorhemipinsäure spaltet sich bei der Destillation in CO_2 und Protokatechu-p-Methyläthersäure. $C_9H_8O_6 = CO_2 + C_8H_8O_4$ (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810.) — *Darstellung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang auf 160—170° je 2 g Veratrumsäure mit 75 ccm Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,2 und 2 Thle. H_2O) und reinigt die gebildete Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Entfernung beigemengter Veratrinsäure kocht man sie 2—3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, gieſst das Produkt in Wasser und kocht auf. Beim Erkalten krystallisirt Acetprotokatechumethyläthersäure, welche man durch verdünnte Kalilauge zerlegt (MATSMOTO, *B.* 11, 127). — Glänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 250°. Löslich in 1650—1700 Thln. Wasser bei 14° und in 155—160 Thln. bei 100°; leicht löslich in Alkohol und Aether (MATSMOTO). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Protokatechudimethyläthersäure (Veratrumsäure) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (E. MERCK, *A.* 29, 188). Wird aus den Samen durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen. — *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 1 Thl. KOH, 4 Thln. Jodmethyl nnd Holzgeist auf 140° (KÖLLE, *A.* 159, 241). Ebenso aus Protokatechu-p- oder m-Methyläthersäure. Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282) oder von Kreosolmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1138). Entsteht, neben Pseudaconin $C_{27}H_{41}NO_9$, beim Erhitzen von Pseudaconitin $C_{36}H_{49}NO_{12}$ (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160) und

neben Verin, beim Erhitzen von Veratrin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 353) mit alkoholischem Natron. — *Darstellung.* Man vertheilt 1 Thl. Eugenolmethyläther in 10—15 Thln. Wasser und lässt allmählich eine 80—90° warme Lösung von 3,5 Thln. $KMnO_4$ in 20—30 Thln. Wasser einfließen. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und mit HCl gefällt (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 937). — Nadeln. Krystallisirt aus conc. Lösungen oberhalb 50° wasserfrei aus verdünnten Lösungen und unterhalb 50° mit $1H_2O$ (MATSMOTO, *B.* 11, 124; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Schmelzp.: 179,5 (GRAEBE, KÖRNER, *J.* 1876, 601); 174° (MATSMOTO). Löslich in 2100—2150 Thln. Wasser von 14° und in 160—165 Thln. bei 100° (MATSMOTO). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in 2 isomere Protokatechumethyläthersäuren. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit HJ auf 160° entsteht nur Protokatechusäure (KÖRNER). Zerfällt beim Glühen mit BaO in CO_2 und Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$ (W. MERCK, *A.* 108, 60). — $Na.C_9H_9O_4 + 2H_2O$. Warzen (KÖLLE). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (KÖLLE). — $Ag.C_9H_9O_4$. Voluminöser Niederschlag (SCHRÖTTER, *A.* 29, 191). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem und daraus in Nadeln krystallisirend (GRAEBE, BORGMANN).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (KÖRNER, *J.* 1876 601); 59—60°; Siedep.: 300° (MATSMOTO, *B.* 11, 128).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Veratrumsäure, Alkohol und HCl (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 295—296°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Protokatechudiäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Protokatechusäure mit KOH, Jodäthyl und Weingeist (KÖLLE, *A.* 159, 245). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 149°. — $K.C_{11}H_{13}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Protokatechumethyläthyläthersäure (Aethylvanillinsäure) $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_2H_5 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Vanillinäthyläther (TIEMANN, *B.* 8, 1130). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Eugenoläthyläther mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 5 Thln. Eisessig (WASSERMANN, *A.* 179, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 190° (W.); 193—194° (T.). Sublimirt unzersetzt zwischen Uhrgläsern. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Aether und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (von 39%) auf 120—130° in CH_3J, C_2H_5J und Protokatechusäure.

Vanillinpropyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_3H_7).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolpropyläther (CAHOURS, *Bl.* 28, 314). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Protokatechumethylenäthersäure (Piperonylsäure) $C_8H_6O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In der Paracotorinde (die an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivien gesammelt wird) (HESSE, JOBST, *A.* 199, 63). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal $C_8H_6O_3$ mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 40). Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit Aetzkali und Methylenjodid entsteht Pigeronylsäure und vermuthlich deren Methylenester, welcher beim Behandeln mit alkoholischem Kali Piperonylsäure liefert (FITTIG, REMSEN, *A.* 168, 94). — Krystallisirt aus heißem Wasser, bei sehr langsamem Erkalten, in eigenthümlichen, zarten Krystallen und aus Alkohol in Nadeln. Sublimirt zwischen Uhrgläsern in Prismen. Schmelzp.: 227,5—228°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Wird von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, und von Natriumamalgam nicht angegriffen. Salpetersäure erzeugt Nitropiperonylsäure. Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° in Kohle und Protokatechusäure; ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 139). Beim Erwärmen von Piperonylsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein nicht flüchtiges Chlorid $C_8H_4O_4Cl_2$ (?) ($= C_8H_6O_4 + 2PCl_5 - 2HCl - 2PCl_3$), welches durch kaltes Wasser rasch zerlegt wird ($C_8H_4O_4Cl_2 + H_2O = C_8H_5ClO_5 + HCl$). Erwärmt man das Chlorid mit Wasser, so tritt stürmische Entwickelung von CO_2 und Bildung von Protokatechusäure ein. $C_8H_5ClO_5 + H_2O = C_7H_6O_4 + CO_2 + HCl$ (F., R.).

Salze: FITTIG, MIELCK; JOBST, HESSE. — $Na.C_8H_5O_4 + H_2O$ (J., H.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (J., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Löslich in 161 Thln. Wasser von 15° (J. H.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird aus kalten Lösungen amorph gefällt. Krystallisirt aus heißer Lösung in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüner Niederschlag. Zerfällt durch kochendes Wasser in Piperonylsäure und das Salz $Cu.\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ (bei 120°) (J., H.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in heißem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_5O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Piperonylsäure mit Alkohol und HCl (JOBST, HESSE). — Fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unzersetzt im Wasserstoffstrome. Unlöslich in Wasser.

Protokatechuäthylenäthersäure $C_9H_8O_4 = C_2H_4.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 100° je 7 Thle. Protokatechusäure mit 9 Thln. KOH und 20 Thln. Aethylenbromid und etwas Wasser (20 Tropfen anf 7 g Protokatechusäure) (FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 99). — Glänzende, breite Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 133,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Beim Erwärmen der Säure mit 3 Mol. PCl_5 entsteht hauptsächlich das Chlorid $C_2H_4O_2.C_6H_3.COCl$, welches mit Wasser wieder Protokatechuäthylenäthersäure liefert. Erhitzt man aber die Säure mit dem Phosphorchlorid im Rohr auf 130°, so entsteht das Chlorid der Protokatechudichloräthylenäthersäure, welches mit kaltem Wasser in HCl und Protokatechudichloräthylenäthersäure zerfällt. $C_2H_4.O_2.C_6H_3.COCl + PCl_5 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + HCl + PCl_3$. Von kochendem Wasser wird dieses Chlorid in Protokatechusäure, HCl und Glykolsäure zerlegt. $C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 4H_2O = C_7H_6O_4 + 3HCl + C_2H_4O_3$. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Grofse, monokline Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 27—28° (F., M.).

Protokatechudichloräthylenäthersäure $C_9H_6Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Protokatechuäthylenäthersäure mit PCl_5 auf 130° (FITTIG, MACALPINE). — Die freie Säure, durch Zerlegen des Chlorides mit kaltem Wasser bereitet, wurde ihrer grofsen Unbeständigkeit wegen nicht völlig rein erhalten. Sie wird aus den Salzen durch Mineralsäuren ausgefällt. Schmelzp.: 118—121°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bilduug von Protokatechusäure.

Protokatechudimethyläthylenäthersäure $C_{18}H_{18}O_8 = C_2H_4.[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenoläthylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Amorph. Wenig löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, löslich in Aether.

Protokatechudimethylnormalpropylenäthersäure $C_{19}H_{20}O_8 = C_3H_6[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Eugenolnormalpropylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS). — Aehnelt der Aethylenverbindung.

Acetprotokatechumethyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$. 1. Acetylvanillinsäure ($CO_2H : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1142). Bei der Oxydation von Eeugenolacetat, Acetylferulasäure u. s. w. (s. Vanillinsäure). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Vanillinsäure zerlegt.

2. Acetisovanillinsäure ($CO_2H : C_2H_3O_2 : OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Isovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (MATSMOTO, *B.* 11, 130). — Schuppen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromprotokatechusäure $C_7H_5BrO_4 = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Protokatechusäure mit Brom (BARTH, *A.* 142, 246). — Feine rhombische Nadeln (aus heifsem Wasser). Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° in Tetrabrombrenzkatechin über.

Bromvanillinsäure $C_8H_7BrO_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylbromvanillinsäure mit Kalilauge (MATSMOTO, *B.* 11, 138). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetbromvanillinsäure $C_{10}H_9BrO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Bromiren von Acetylvanillinsäure (MATSMOTO). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromveratrumsäure $C_9H_9BrO_4 = (CH_3O)_2C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung von Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 136; vrgl. KÖLLE, *A.* 159, 244). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Gallussäure $C_7H_6O_5$.

Brompiperonylsäure $C_8H_5BrO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CO_2H$ (oder $= CHBr.O_2.C_6H_3.CO_2H$?). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Brompiperonal) mit $KMnO_4$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt unzersetzt.

Nitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. **Nitrovanillinsäure** $C_8H_7NO_6$

$= CH_3O.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylnitrovanillinsäure mit verd. Kalilauge (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 945). (Die freie Vanillinsäure wird von starker Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.) — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Fängt bei 210° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

Acetnitrovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Acetylvanillinsäure mit kalter, rauchender Salpetersäure (TIEMANN, MATSMOTO). Daneben entstehen nitrirte Guajakolacetate, von denen man die Acetnitrovanillinsäure durch Auflösen in kaltem, verdünnten Ammoniak trennt (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 181—182° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetnitroisovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H(CO_2H : C_2H_3O_2 : OCH_3 : NO_2 = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Acetisovanillinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 133). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Essigsäure und

Nitroisovanillinsäure $C_8H_7NO_6$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether (MATSMOTO).

Nitroveratrumsäure $C_9H_9NO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Veratrumsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). Daneben entsteht etwas Nitroveratrol $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$ (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 938; MERCK, *A.* 108, 59). Erwärmt man Veratrumsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur Trinitroveratrol. — Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. — $NH_4.C_9H_8NO_6$. Blassgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Ag.Ā. Blassgelber, Niederschlag, löslich in siedendem Wasser und daraus in blassgelben Nadeln krystallisirend.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = C_9H_8NO_6.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Aether und in siedendem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_6 = C_9H_8NO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl oder durch Nitriren von Veratrumsäureäthylester. — Platte Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Löslich in Alkohol und Aether (TIEMANN, MATSMOTO).

Isonitroprotokatechudimethylāthersäure $C_9H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrovanillinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 110° (MATSMOTO, *B.* 11, 134). — Nadeln. Schmelzp.: 200—202°.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (M.).

Nitroprotokatechumethylpropylāthersäure $C_{11}H_{13}NO_6 = (CH_3O).C_6H_2(NO_2)(OC_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Protokatechumethylpropylāthersäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Kleine gelbe Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser.

Nitropiperonylsäure $C_8H_5NO_6 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrobrenzkatechinmethylenäther, beim Eintragen von Piperonylsäure in durch Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure. Die gebildete Säure wird aus dem Rohprodukt durch Potasche ausgezogen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 70). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Verpufft in höherer Temperatur. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_8H_4NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Apfelgrüner, krystallinischer Niederschlag. — Ag.Ā. Kurze, gelbe Nadeln oder Blätter.

Dinitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H(NO_2)_2.CO_2H$. **Dinitroisovanillinsäure** $C_8H_6N_2O_8 + H_2O = (CH_3O).C_6H(NO_2)_2(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Isovanillinsäure mit verdünnter Salpetersäure (FOSTER, MATTHIESSEN, *J.* 1867, 520). — Monokline Prismen.

Amidoprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. **Amidoveratrumsäure** $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Das Doppelsalz $C_9H_{11}NO_4.HCl.SnCl_2$ erhält man beim Behandeln von Nitroveratrumsäure mit Zinn und Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). Es bildet Krystalltafeln. Durch Zerlegen desselben mit H_2S entsteht das höchst unbeständige Hydrochlorid. Auch die freie Amidoveratrumsäure ließ sich nicht darstellen.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_4 = C_9H_{10}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitroveratrumsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 135). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in HCl unter Bildung des krystallisirten Hydrochlorids.

2. **Symmetrische m-Dioxybenzoësäure** (α-Resorcylsäure) $C_7H_6O_4 + 1^1/_2H_2O$ (CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Schmelzen von (s-)Benzoë-m-Disulfonsäure mit Kali (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 222). Beim Schmelzen der Sulfonsäure von m-Brombenzoësäure und p-Brombenzoësäure mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 8, 374). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 232—233° (B.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt beim Schmelzen mit (8 Thln.) Natron oberhalb 350° in CO_2 und Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1258). Erwärmt man die Säure mit (4 Thln.) Vitriolöl auf 140°, so löst sie sich mit tiefrother Farbe, und Wasser fällt aus dieser Lösung grüne, unkrystallinische Flocken von Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$ (charakterische Reaktion). Derselbe Körper entsteht auch bei der trocknen Destillation von Dioxybenzoësäure.

Salze: BARTH, SENHOFER. — Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Protokatechusäure). — $Na.C_7H_5O_4 + H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Warzige Aggregate. — $Cd.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Blaugrüne Nädelchen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter 100° (B., S.).

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Orcindimethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2003). Der Methylester entsteht aus (s-)m-Dioxybenzoësäure, KOH, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, STRENG). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether. — Die Salze der Erden sind löslich in Wasser. — Das Zn-, Pb-, Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.C_9H_9O_4$. Krystallinische Fällung.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Kali, Jodäthyl und Alkohol auf 130° entsteht der Aethylester dieser Säure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 121). — Nadelförmige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Resorcindiäthyläther (BARTH, *B.* 11, 1569). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (?).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{13}O_4.C_2H_5$. Oelig.

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer wässrigen Dioxybenzoësäurelösung mit (1 Mol.) kaltem Bromwasser (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 115). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 253°. Löst sich in Vitriolöl, beim Erwärmen, mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung werden durch Wasser grüne Flocken (Anthrachryson) gefällt. Giebt beim Schmelzen mit Kali Gallussäure. Wird von Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt. — $Cu(C_7H_4BrO_4)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Körner. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem. — $Ag_3.C_7H_2BrO_4$. Gelblicher, amorpher Niederschlag, durch Fällen mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten.

Tribromdioxybenzoësäure $C_7H_3Br_3O_4$. *Bildung.* Durch Verreiben von Dioxybenzoësäure mit überschüssigem Brom (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 225). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. **Unsymmetrische m-Dioxybenzoësäure** (a-Resorcylsäure) $C_7H_6O_4 + 3H_2O$ (CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Schmelzen von p-Kresolsulfonsäure (dargestellt aus der Sulfonsäure des p-Nitrotoluols) mit Kali (ASCHER, *A.* 161, 11). Beim Erhitzen von β-Benzoëdisulfonsäure (gebildet durch Oxydation von α-Toluoldisulfonsäure) mit Kali (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088) unterhalb 250° (FAHLBERG, *Am.* 2, 196). Entsteht, neben der v-Dioxybenzoësäure und Dioxyphtalsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. H_2O auf 120—130° (BRUNNER, SENHOFER, *B.* 13, 2356). Bei kurzem Schmelzen von Resorcylaldehyd oder Umbelliferen mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 997; TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2358). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln mit $3H_2O$ (A.), aus Wasser mit $^1/_2H_2O$ in Prismen oder mit $2^1/_2H_2O$ in Nadeln (BL.). Hält stets $1^1/_2H_2O$, von denen es beim Stehen an der Luft $1H_2O$ verliert (F.). Schmilzt (wasserfrei) bei 204—206°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend (T., P.). Löslich in 381 Thln. Wasser von 17° (B.), leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Sie wird durch Bleizucker nicht gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Natron auf 286° in

CO_2 und Resorcin (SENHOFER, *B.* 12, 1259). — $Ba(C_7H_5O_4)_2$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. Hält $2^1/_2H_2O$ (BRUNNER, *J.* 1879, 760).

o-Methyläthersäure (o-Methoxyl-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_4$ = $OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$($CO_2H : OCH_3 : OH$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Das Acetat dieser Säure bildet sich beim Versetzen einer Lösung von (15 Thln.) Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_6H_3(COH)(OCH_3)(C_2H_3O_2)$ in (1000 Thln.) warmem Wasser mit einer Lösung von 7,5 Thln. $KMnO_4$ in 1000 Thln. Wasser. Durch Kochen mit Kalilauge wird hierauf die Acetylgruppe eliminirt (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2375). — Krystallisirt schwer. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Bleisalz ist schwer, das Silbersalz unschwer in Wasser löslich.

p-Methyläthersäure (p-Methoxylsalicylsäure) ($CO_2H : OH : OCH_3$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Behandeln einer Lösung von Resorcylsäure in Holzgeist mit (2 At.) Natrium und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS). Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Resorcinmethyläthernatrium im Kohlensäurestrome auf 215° (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 847). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. — Glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 151,5° (K., B.); 154° (T., P.). Zerfällt bei raschem Erhitzen leicht in CO_2 und Resorcinmethyläther. Löslich in 135 Thln. Wasser bei 20° und in 40 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Das Blei- und Silbersalz sind schwer löslich. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Salz.

Salze: KÖRNER, BERTONI. — $Na.C_8H_7O_4 + H_2O$. — K.Ā. — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. — $Pb.Ā_2 + H_2O$.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Oxydation des correspondirenden Aldehyds mit einer (1 procentigen) Chamäleonlösung (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_4$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in langen Nadeln.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (1 Thl.) Resorcylaldehyddiäthyläther $C_{11}H_{14}O_3$ mit Chamäleonlösung (2 Thl. $KMnO_4$ und 200 Thle. Wasser) (TIEMANN, LEWY, *B.* 11, 2215). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 99°. Zerfällt leicht in CO_2 und Resorcin (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 999). — Das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich und krystallisiren gut. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

4. **Benachbarte m-Dioxybenzoësäure** $C_7H_6O_4 + H_2O$($OH : CO_2H : OH$ = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dioxybenzoësäure, beim Erhitzen von (1 Thl.) Resorcin mit (4 Thln.) Ammoniumcarbonat und (5 Thln.) Wasser auf 120—130° (SENHOFER, BRUNNER, *B.* 13, 2356). — Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 148—167°) theilweise in CO_2 und Resorcin; bei stärkerem Erhitzen ist diese Spaltung eine nahezu vollständige. In Wasser leichter löslich als (a-)m-Dioxybenzoësäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung. Zerfällt beim Versetzen mit Bromwasser in CO_2 und Tribromresorcin, während bei der Einwirkung von Brom, in ätherischer Lösung, Mono- und Dibromdioxybenzoësäure entstehen. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° entstehen eine Sulfonsäure und ein (in Aether löslicher) schwefelhaltiger Körper, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 175—180° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Er reducirt, in der Wärme, alkalische Kupfer- und Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von Dioxybenzoësäure und (1 Mol.) Brom, lässt den Aether in gelinder Wärme verdunsten, kocht den Rückstand mit Chloroform aus und reinigt die in Lösung gegangene Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 480). — Feine Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zersetzt sich beim längeren Kochen mit Wasser unter Entwickelung von CO_2. — $K.C_7H_4BrO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 7^1/_2H_2O$. Glänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $5^1/_2$ H_2O; zersetzt sich bei 160°. — $Pb.Ā_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.Ā_2 + 4^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln. — $Ag.Ā + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibromdioxybenzoësäure $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von Dioxybenzoësäure mit (3 Mol.) Brom und verdunstet den Aether, entzieht dem Rückstande durch Benzol Tribromresorcin und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um (ZEHENTER). — Glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und

schmilzt dann bei 214° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und β-Dibromresorcin. — $K_2.C_7H_2Br_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$; verpufft sehr heftig beim Erhitzen. — $Ca(C_7H_3Br_2O_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, $6^1/_2H_2O$. — $Pb.C_7H_2Br_2O_4$. Wird durch Fällen einer heißen, wässrigen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. Mikroskopische, baumförmig verzweigte Krystallaggregate, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem. — $Cu.C_7H_2Br_2O_4 + H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag, fast unlöslich in heißem Wasser. — $Ag.C_7H_3Br_2O_4$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ dargestellt.

Dioxybenzoësulfonsäure $C_7H_6SO_7 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. entwässerte Dioxybenzoësäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt sie mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird dann mit $PbCO_3$ neutralisirt (ZEHENTER, *M.* 2, 469). — Hygroskopische Nadeln. Hält nach dem Trocknen, über H_2SO_4 im Vacuum, $2H_2O$. Zersetzt sich von 100° an. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Chlorkalk eine hellrothe Färbung und mit Bleizucker eine Fällung. Wird von Kali erst von 320° an angegriffen. — $K_2.C_7H_4SO_7 + 3^1/_2H_2O$. Schöne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5SO_7)_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver. — $Ba.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Kurze, vierseitige Prismen. — $Cu_3(C_7H_3SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch anhaltendes Digeriren der Säure mit $CuCO_3$ in grünen Krusten erhalten. — $Ag_2.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

5. p-**Dioxybenzoësäure** (Oxysalicylsäure, Gentisinsäure) ($CO_2H:OH:OH = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (a-)m-Jodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 311; LIECHTI, *A. Spl.* 7, 144; DEMOLE, *B.* 7, 1438; GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 371) oder bequemer von (a-)m-Bromsalicylsäure mit Kali (RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 789). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure und salpetriger Säure (GOLDBERG). Beim Schmelzen von Gentisin mit Kali (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 66). Beim Erhitzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 4 Thln. Wasser auf 130°, unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit (SENHOFER, SARLAY, *M.* 2, 448). Dem Produkte wird zunächst, durch Aether, das unangegriffene Hydrochinon entzogen. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Unlöslich in CS_2 (GOLDBERG), $CHCl_3$ und Benzol (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1988). Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, mit Spiegelbildung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Hydrochinon. Hierbei tritt zuletzt ein purpurrother Dampf auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). Die Lösungen der Oxysalicylsäure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft.

Salze: SENHOFER, SARLAY. — $Na.C_7H_5O_4 + 5^1/_2H_2O$. Große, flache Prismen. Verliert an der Luft allmählich $3H_2O$ und hält bei 100° noch $^1/_2H_2O$ zurück. — $K.C_7H_5O_4 + H_2O$. Große Prismen; leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln oder große Prismen. — $Ba(C_7H_5O_4)_2$ (HLASIWETZ, HABERMANN). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Riecht obstartig. Schmelzp.: 75° (GOLDBERG). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

m-**Methyläthersäure** (m-Methoxylsalicylsäure, α-Methylhydrochinonameisensäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ ($CO_2H:OH:OCH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO_2 bei 220—225° über Hydrochinonmethyläthernatrium (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 1997). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. Das Acetylderivat $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$ entsteht bei der Oxydation von Acet-m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1997). Durch Natronlauge wird das Acetylderivat leicht zerlegt in Essigsäure und m-Methoxylsalicylsäure. — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 587 Thln. Wasser bei 10° und in 11 Thln. bei 100° (K., B.), Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind wasserfrei (K., B.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser (K., B). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz

krystallisirtin feinen Nadeln und löst sich schwer in Wasser. Beim Trocknen bei 100° scheidet es Silber ab.

Dimethylüthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ (1 Thl., vertheilt in 50 Thln. heifsem Wasser und einigen Tropfen Kalilauge) mit $KMnO_4$ (0,7 Thle. $KMnO_4$, 70 Thle. H_2O) (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1993). — Seideglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. — Das Blei- und Kupfersalz sind krystallinische Fällungen; das grüne Kupfersalz ist in Wasser unlöslich. — $Ag.C_9H_9O_4$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_7 = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H)(SO_3H)$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Oxysalicylsäure mit 5 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. P_2O_5 auf 130° (SENHOFER, SARLAY). — Nadeln. — $K_2.C_7H_4SO_7 + H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen; in H_2O nicht sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 8^1/_2H_2O$. Scheidet sich in feinen Nadeln aus, beim Erkalten einer Lösung des neutralen Salzes in warmer, sehr verdünnter Salzsäure. Wird von heifsem Wasser zum Theil in freie Säure und das neutrale Salz zerlegt. Hält bei 130° noch $1H_2O$. — $Ba.C_7H_4SO_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen; ist, einmal ausgeschieden, in Wasser nicht mehr löslich; hält bei 130° noch $^1/_2H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in heifsem Wasser. Hält bei 130° noch $1H_2O$.

6. **Dioxybenzoësäure** (aus Toluol). *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen von, mit NO_2 gesättigtem, Toluol (LEEDS, *B.* 14, 482). — Durchsichtige Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 170°. Leicht löslich in siedendem Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_7H_5O_4$.

7. **Aescioxalsäure** $C_7H_6O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, Oxalsäure und zuweilen auch Protokatechusäure, beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit höchst concentrirter, wässriger Kalilauge. Wird leichter rein erhalten durch mehrstündiges Kochen von Aeskuletin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoff (ROCHLEDER, *J.* 1867, 752). — Aeufserst fein krystallinische Masse. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die auf Zusatz von Soda purpurviolett wird. Mit Eisenvitriol und etwas Soda entsteht eine intensive blaue Färbung.

2. Säuren $C_8H_8O_4$.

I. Einbasische Säuren.

1. **Homooxysalicylsäure** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H + ^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 36stündigem Erhitzen eines Gemisches von 40 g Hydrotoluchinon, 130 g K_2CO_3, 110 ccm Wasser und 40 ccm einer conc. Kaliumsulfitlösung auf 160° (BRUNNER, *M.* 2, 458). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol, wasserfrei, in mikroskopischen Blättchen; scheidet sich aus heifser, wässriger Lösung in undeutlichen Krystallen mit $^1/_2H_2O$ aus. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 206—210°. Zerfällt bei 210—220° gröfstentheils in CO_2 und Hydrotoluchinon. 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 1366 Thln. Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine lasurblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid grün wird. Reducirt neutrale Silberlösung sofort in der Kälte, FEHLING'sche Lösung aber erst beim Erwärmen. Giebt mit Bleizucker, erst nach einiger Zeit, eine krystallinische Ausscheidung. Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130° ein Condensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. — $K.C_8H_7O_4$ (bei 100°). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—215°. — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, platte Prismen. Zersetzt sich oberhalb 100°. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Feine prismatische Nadeln. Verliert erst bei 130° $1H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser erst bei 140°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit (1 Mol.) absolutem Alkohol und einigen Tropfen Vitriolöl im Wasserbade (BRUNNER). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Condensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Homooxysalicylsäure 4—8 Stunden lang mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—130°, fällt dann mit Wasser, digerirt den getrockneten Niederschlag wiederholt mit Aceton, löst ihn dann in Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl (BRUNNER). — Dunkelrothes Pulver. Sublimirt im Kohlensäurestrome in karminrothen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, etwas besser in warmem Aceton oder Eisessig. Löslich in kalter Kalilauge mit grüner, in warmer Lauge mit blauer Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub einen krystallisirten, bei 242° schmelzenden Körper (Kohlenwasserstoff?).

2. **α-Homoprotokatechusäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CH_2:OH:OH) = 1:3:4)$. Bei

3—4 stündigem Erhitzen von (5 Thln.) α-Homovanillinsäure mit (20 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 25—30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 207). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 127°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol, Aether. 1 g löst sich bei 14° in 3700—3800 ccm Benzol und in 550—580 ccm bei 80—85°. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung blau und dann rothviolett wird. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Homobrenzkatechin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$. Geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über. — Das Calcium- und Barytsalz sind in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, in verdünnter Essigsäure nicht löslicher Niederschlag.

m-**Methyläthersäure** (α-Homovanillinsäure) $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.CO_2H(CH_2:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Acetyl-α-Homovanillinsäure zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in Essigsäure und α-Homovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 204). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 142—143°. 1 g Säure löst sich bei 14° in 145—150 Thln. Wasser, bei 75—80° in 5,3—5,5 Thln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure, in Chlormethyl und α-Homoprotokatechusäure. Beim Erhitzen mit HJ wird Jodmethyl gebildet, die meiste Homoprotokatechusäure verharzt aber dabei. — Die Salze der alkalischen Erden bleiben als leicht lösliche Syrupe zurück, die allmählich krystallinisch erstarren. — Das Zinksalz ist krystallinisch, in kaltem Wasser schwer löslich.

Dimethyläthersäure (α-Homoveratrumsäure) $C_{10}H_{12}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Homovanillinsäure mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist auf 140° (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 11, 143). — Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam im Exsiccator. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 98—99° Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Der **Methylester** $C_{11}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_4.CH_3$ ist flüssig.

Methylendioxyphenylglycin $C_9H_9NO_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $CH_2.O_2.C_6H_3.CH(NH_2).CN$ und dieses zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in NH_4Cl und Methylendioxyphenylglycin (LORENZ, *B.* 14, 794). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich selbst in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Löslich in Vitriolöl mit fleischrother Farbe. — Das Barytsalz ist ein amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

Acetyl-α-Homovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CH_2.CO_2H.(CH_2:OCH_3:C_2H_3O_2 = 1:3:4)$: *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer auf 35—40° erwärmten Lösung von 50 Thln. $KMnO_4$ (in 2000 Thln. Wasser) in eine Auflösung von 15 Thln. Eugenolacetat in 21 Thln. Eisessig entstehen Acetvanillinsäure und Acethomovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Lange, platte Prismen. Schmelzp.: 140°. In Wasser leichter löslich als Acetvanillinsäure (Trennung von dieser Säure). 1 g löst sich in 650—700 ccm Wasser bei 14°, in 40 ccm bei 75—80°, in 11—12 ccm bei 95—100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 140°. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Essigsäure und ein, in kalten Alkalien unlösliches, Anhydrid. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, bei 60—70°, quantitativ zu Acetvanillinsäure oxydirt. Geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über.

Diacet-α-Homoprotokatechusäure $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CH_2:C_2H_3O_2:C_2H_3O_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Homoprotokatechusäure mit Essigsäureanhydrid (NAGAI, *B.* 11, 658). — Mikroskopische Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

3. o-**Oxymethylsalicylsäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CO_2H:CH_2:OH = 1:2:6)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Aldehydosalicylsäure mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett und mit Vitriolöl violettroth. Verharzt beim Erhitzen der wässrigen Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von $K_2Cr_2O_7$ langsam in o-Aldehydosalicylsäure übergeführt. — Das Calcium- und Barytsalz lösen sich leicht in Wasser. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst.

4. p-**Oxymethylsalicylsäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O(CO_2H:OH:CH_2 = 1:2:$

4). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 791). Lange Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwickelung. Wird bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren in ein klebriges Harz verwandelt. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Lösung. Wird von Kaliumpermanganat zu α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ oxydirt; beim Erhitzen mit Kaliumdichromatlösung wird (quantitativ) p-Aldehydosalicylsäure gebildet.

5. **o-Oxymethyl-p-Oxybenzoësäure** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$ ($CO_2H : CH_2 : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Pulver. Schmilzt nicht bei 270°. Wird weder durch Eisenchlorid noch durch Vitriolöl gefärbt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich in Wasser.

6. **Oxymandelsäuren** $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure (Salicylglykolsäure). *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, HCN und HCl (PLÖSCHL, *B.* 14, 1317). — *Darstellung.* Man übergiefst eine gewogene Menge KCN mit Aether, giebt den Salicylaldehyd hinzu und setzt, unter Kühlen, allmählich die entsprechende Menge rauchender Salzsäure hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in conc. Salzsäure eingetragen, die Lösung nach 1 Tage mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure ein krystallinisches Anhydrid $OH.CH\langle {C_6H_4 \atop CO} \rangle O$. Das Calcium- und Zinksalz krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich.

b. p-Säure. **Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Anisaldehyd und Blausäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1976). — *Darstellung.* Man löst das Nitril in so viel Alkohol, dass auf Zusatz der 8fachen Menge Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure vom spec. Gew. = 1,1) keine Trübung eintritt und kocht 6 Stunden lang, unter zeitweiligem Hinzufügen von HCl. Dann destillirt man den Alkohol und freien Anisaldehyd ab, verdunstet den filtrirten Rückstand ziemlich stark und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Sodalösung ausgezogen und letztere dann mit HCl und Aether behandelt. — Eisartige Gebilde kleiner Nadeln. Schmelzp.: 93°. Verharzt allmählich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Amorpher, grüner Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser, amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunt.

Amid $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Stehen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Aether.

Nitril (Anisaldehydhydrocyanid) $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *Bildung.* Bei der Digestion von Anisaldehyd mit (1 Mol.) 28procentiger Blausäure; man erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120—125° (TIEMANN, KÖHLER). — Krystalle. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, das entsprechende Amid und daneben viel Harz. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril der p-Methoxylphenylamidoessigsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$.

7. **Oxymandelsäure** (?) $C_8H_8O_4 + xH_2O$. *Vorkommen.* Im Harne bei akuter Leberatrophie (SCHULTZEN, RIESS, *Z.* 1870, 85). — Zolllange, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 130°. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Entwickelt beim Glühen mit $Ca(OH)_2$ Phenol (?). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

8. **Orsellinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ mit Kalkwasser. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen von Erythrin mit wenig Natronlauge. $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_4H_{10}O_4$ (Erythrit) (STENHOUSE, *A.* 68, 61). — *Darstellung.* Man erwärmt Erythrin mit Barytwasser im Wasserbade so lange, bis aus der Lösung, auf Zusatz von HCl, kein gallertartiger Niederschlag mehr fällt. Dan wird mit HCl angesäuert (HESSE, *A.* 139, 35). — Krystallinische Massen (aus wässrigem Alkohol); Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei unter Schäumen in CO_2 und Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ (HESSE, *A.* 117, 312). Sehr leicht löslich in Alkohol; löst sich in 4,5 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 36). Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Orcin; ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Baryt. Wird von überschüssigem Brom in CO_2 und Tribromorcin gespalten. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + xH_2O$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser und in wässrigem Alkohol. Zersetzt sich bei 100° (STENHOUSE).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von

Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 268) oder von Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 75) mit Holzgeist. — Flache Spieſse. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Alkohol (HEEREN, *Berz. Jahresb.* 11, 279; KANE, *A.* 39, 31), Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 265), Orsellinsäure oder Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 64) mit Alkohol. — Dünne Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 132° (HESSE, *A.* 117, 314). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heiſsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in heiſser Essigsäure, in Alkalien und heiſser Sodalösung. Bildet beim Kochen mit Kalkmilch eine unlösliche Verbindung. Die wässrige Lösung des Esters wird durch Bleiessig gefällt.

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Fuselöl (STENHOUSE, *A.* 125, 356). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 76° (HESSE, *A.* 139, 37). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zweifach orsellinsaurer Erythrit (Erythrin) $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In verschiedenen Flechten (Roccella-Arten) (HEEREN; SCHUNCK, *A.* 64), besonders in R. Montagnei (STENHOUSE, *A*, 68, 72), R. fuciformis (*Ach.*) (HESSE, *A.* 117, 304). — *Darstellung.* Man macerirt 1 Thl. Roccella fuciformis 20 Minuten lang mit Kalkmilch (10 Thle. H_2O, $^1/_6$ Thl. CaO), filtrirt durch einen Spitzbeutel und fällt sofort mit HCl. Die Flechte wird noch zweimal mit Kalk ausgezogen, die Auszüge aber zur Extraktion neuer Mengen von Flechte benutzt (STENHOUSE, *A.* 149, 290). Das gefällte Erythrin wird in viel Wasser vertheilt und dann filtrirt oder man löst es in Kalkmilch, fällt die Lösung mit CO_2, zieht den Niederschlag mit Alkohol bei gelinder Wärme aus und versetzt die Lösung mit Wasser bis zu bleibender Trübung (HESSE). — Mikrokrystallinische, kugelige Massen. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 137° (HESSE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in 328 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 33), leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in eine braunrothe übergeht. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure und Pikroerythrin. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester und Pikroerythrin. Löst sich unzersetzt in Kalkmilch, die Lösung zersetzt sich aber schon bei 1—2tägigem Stehen in der Kälte. Beim Kochen mit überschüssigem Kalk tritt Zerlegung in CO_2, Orcin und Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ ein. $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4 + 2CO_2$ (LAMPARTER, *A.* 134, 255). — $Pb.C_{20}H_{20}O_{10}$ (bei 150°). Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Erythrin mit alkoholischer Bleiessiglösung erhalten (LAMPARTER). — $Pb_3(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag; wird durch Fällen einer Lösung von Erythrin in Magnesia mit Bleizucker erhalten (HESSE). — $Pb_2.C_{20}H_{18}O_{10}$. Durch Fällen einer ammoniakalischen Erythrinlösung mit Bleizucker, — wendet man Bleiessig an, so fällt die Verbindung $Pb_5(C_{20}H_{17}O_{10})_2$ aus (L.).

Einfach orsellinsaurer Erythrit (Pikroerythrin) $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Wasser, Alkalien oder Erden (SCHUNCK, *A.* 61, 64; STENHOUSE, *A.* 68, 76), mit Alkoholen, besonders mit Fuselöl. $C_{20}H_{22}O_{10} + C_5H_{12}O = C_{12}H_{16}O_7 + C_8H_7O_4.C_5H_{11}$ (HESSE, *A.* 139, 33). — Seideglänzende Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100° (HESSE). Schmelzp.: 158° (HESSE, *A.* 117, 321). Schmeckt sehr bitter. In heiſsem Wasser ausserordentlich löslich, viel weniger in kaltem. Zerfällt beim Kochen mit Kalk in CO_2, Orcin und Erythrit. Bleibt beim Kochen mit absolutem Alkohol unverändert. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Wird von Bleizucker, nur nach Zusatz von NH_3, amorph gefällt (H., *A.* 117, 321).

β-Erythrin $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$. *Vorkommen.* In einer verkümmerten Art von Roccella fuciformis (MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 424; LAMPARTER, *A.* 134, 243). — *Darstellung.* Wie bei Erythrin. — Undeutlich krystallinische, kugelige Massen. Schmelzp.: 115—116° (L.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in β-Pikroerythrin und Orsellinsäure, resp. Orsellinsäureäthylester. — $Pb_2.C_{21}H_{20}O_{10}$. Gelatinöser Niederschlag; wird durch Fällen von β-Erythrin mit Bleiessig erhalten (M.).

β-Pikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Kochen von Erythrin mit Alkohol (MENSCHUTKIN). $C_{21}H_{24}O_{10} = C_8H_8O_4 + C_{13}H_{16}O_6$. Destillirt man den Alkohol ab und löst den Rückstand in kockendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten Orsellinsäureäthylester. — Nadeln. Aeuſserst löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; sie reducirt in der Wärme Silberlösung. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, Erythrit und β-Orcin. $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

Anhang. **Pikroroccellin** $C_{27}H_{29}N_3O_5$. *Vorkommen.* In einer Varietät von Roccella fuciformis (STENHOUSE, GROVES, *A.* 185, 14). — *Darstellung.* Aus der Flechte wird zunächst durch Wasser und Kalk das Erythrin entfernt, dann der Rückstand bei gewöhnlicher

Temperatur getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab, presst den Rückstand ab, kocht ihn wiederholt mit kleinen Mengen starken Alkohol aus und dann mit Benzol. Das Ungelöste wird endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Prismen. Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, mäſsig löslich in kochendem Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch Benzoësäure. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Geht bei kurzem Erhitzen auf 220° oder besser durch Kochen mit HCl über in

Xanthorocellin $C_{21}H_{17}N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 15 Min. lang 10 g Pikrorocellin mit 15 g Eisessig und 6 Tropfen Salzsäure (St., Gr.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heiſsem Schwefelkohlenstoff oder in Aether, mäſsig in heiſsem Benzol, leicht in kochendem Weingeist. Beim Erwärmen mit Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein bei 275° schmelzender und in hexagonalen Platten krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kaltem Alkohol ist.

Verbindung $C_{24}H_{25}N_2O_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von 10 Thln. Pikrorocellin mit 3 Thln. NaOH und 180—200 Thln. Wasser, wobei gleichzeitig Ammoniak entweicht (Stenhouse, Groves). Das Rohprodukt wird nacheinander aus Alkohol, CS_2 und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. — Groſse Prismen. Schmelzp.: 154°. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether, mäſsig löslich in kochendem Benzol. Giebt bei der Oxydationmit Salpetersäure oder mit Chromsäure Bittermandelöl und dann Benzoësäure.

Dichlororsellinsäureäthylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_2H_5.C_8H_5Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl_2(CH_3).CO_2.C_2H_5$ *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Orsellinsäureester (Hesse, *A.* 117, 315). — Haarfeine, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Aeuſserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem, löslich in Aether, schwer löslich in NH_3, ziemlich leicht in Natronlauge. Schmelzp.: 162°.

Dibromorsellinsäure $C_8H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Orsellinsäure (Hesse, *A.* 139, 38). — Kleine Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau und durch Chlorkalk blutroth gefärbt; sie giebt mit Bleizucker einen amorphen Niederschlag. Scheidet beim Kochen mit Silberlösung und Salpetersäure AgBr aus.

Methylester $C_9H_8Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orsellinsäuremethylester in Holzgeist mit Brom (Stenhouse, *A.* 125, 355). — Flache Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, löslich in Aether und kochender Essigsäure. Löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkalien, leicht in der Wärme. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag $Pb.C_{10}H_8Br_2O_4$ (bei 100°) (Hesse, *A.* 117, 315).

Isoamylester $C_{13}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_5H_{11}$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 73,8°. Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak (Hesse, *A.* 139, 40). — $C_{13}H_{16}Br_2O_4.PbO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters, durch Bleizucker, amorph gefällt.

Dibrompikroerythrin $C_{12}H_{14}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Pikroerythrin mit Brom (Hesse, *A.* 117, 322). — Blassgelber Firniss. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung.

Tribromorsellinsäure $C_8H_5Br_3O_4$. **Tribromerythrin** $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln von, in Aether vertheiltem, Erythrin mt Brom (Hesse, *A.* 117, 309). — Kugelige Krystallaggregate. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpurviolett, von mehr Eisenchlorid braunroth gefärbt. Zersetzt sich ziemlich schnell beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von Dibromorsellinsäureester und gebromtem Pikroerythrin.

Dijodorsellinsäuremethylester $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Orsellinsäuremethylester mit einer verdünnten Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält (Stenhouse, *A.* 149, 295). — Nadeln (aus CS_2). Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol und siedendem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methylester (Stenhouse). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäſsig löslich in Benzol,

CS_2 und siedendem Alkohol. Viel weniger löslich in kaltem Alkohol und sehr wenig in siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Lecanorsäure (Diorsellinsäure) $C_{16}H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In Flechten: Lecanora- und Variolaria-Arten (SCHUNCK, *A.* 41, 158), in Evernia prunastri (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 2 — hält wahrscheinlich Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ S. 1530), in Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 59), Lecanora Parella (SCHUNCK, *A.* 54, 261). — *Darstellung.* Die Flechten (am besten Roccella tinctoria vom Cap vert) werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 139, 24). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 153° (corr.) (HESSE). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 2500 Thln. siedendem Wasser, in 15 Thln. siedendem Alkohol (von 80%) und in 150 Thln. desselben Alkohols bei 15,5° (SCHUNCK). Löslich in 24 Thln. Aether bei 20° (HESSE). Wird aus der Lösung in Baryt nicht durch CO_2 gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel-purpurrothe Färbung; sie wird nicht durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällt. Geht beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in CO_2 und Orcin. Reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2$. Kleine Krystalle. Löslich in heißem Alkohol (STENHOUSE).

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit einer ätherischen Bromlösung (HESSE, *A.* 139, 28). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (cor.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether schwerer löslich als Lecanorsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Beim Kochen mit Baryt entstehen Brombaryum, $BaCO_3$ ...

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit überschüssigem Brom (HESSE). — Blassgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Gyrophorsäure (Lecanorsäure?) $C_{36}H_{36}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Flechten Gyrophora pustulata und Lecanora tartarea (STENHOUSE, *A.* 70, 218). — Unterscheidet sich von der Lecanorsäure durch ihre neutrale Reaktion, ihre Unlöslichkeit in kaltem wässrigen Ammoniak und ihre geringe Löslichkeit in Aether. In kochendem Weingeist ist sie viel weniger löslich als Lecanorsäure. Beim Kochen mit Alkohol liefert sie aber Orsellinsäureester und beim Kochen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Orcin.

9. **Paraorsellinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Orcin mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 236); beim Erhitzen von Orcinkalium $C_7H_7O_2.K$ im Kohlensäurestrome auf 230—260° (SCHWARZ, *B.* 13, 1643). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Löslich in 600 Thln. kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wenig beständig; entwickelt schon beim Kochen mit Wasser CO_2 und zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Orcin. Die wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, gefällt. — $K.C_8H_7O_4$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Vierseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser, in der Kälte, als Krystallpulver erhalten. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7O_4$. Fast unlöslicher Niederschlag.

10. **Berberinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_9H_8O_5$, beim Schmelzen von Berberin mit Aetzkali. Aether nimmt aus dem Säuregemenge nur Berberinsäure auf (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün und dann auf Zusatz von weinsaurem Ammoniak blutroth. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Die Säure wird durch Bleizucker gefällt.

11. **Dehydracetsäure** $\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.C : C.CO_2H. \\ OH.\dot{C} : \dot{C}H \end{matrix}$ *Bildung.* Bei der Zersetzung von Acetessigäther in der Hitze. $2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_8O_4 + 2C_2H_5.OH$ (GEUTHER, *Z.* 1866, 8). — *Darstellung.* Man leitet, unter Dunkelrothgluth, die Dämpfe von Acetessigäther durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre. Das überdestillirte Produkt wird aus Wasser umkrystallisirt (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). — Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 108,5—109°; Siedep.: 269,9° (cor.) (G.). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 6°; leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe,

im concentrirten Zustande orangerothe Färbung (O., P.). Löst sich unzersetzt in heißen conc. Mineralsäuren, zerfällt aber beim Kochen mit conc. Natronlauge in CO_2, Aceton und Essigsäure. $C_8H_8O_4 + 3H_2O = CO_2 + C_3H_6O + 2C_2H_4O_2$ (O., P.). Beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr, auf 160°, tritt hauptsächlich die gleiche Zersetzung ein, aber daneben entsteht eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers, der sich ganz wie Orcin verhält (O., P.). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine krystallisirbare, bei 187° schmelzende Säure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). — $Na.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Lange, leichtlösliche Nadeln (G.). — $Ca.\bar{A}_2$. Dicke rhombische Säulen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (G.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in siedendem Wasser (PRECHT, *J.* 1878, 707). — $Ag.\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag, der nach 10—20 Min. krystallinisch wird. Krystallisirt aus der Lösung in heißem Wasser in langen Nadeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei 18° 4,704 g Salz (PRECHT).

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (O. P., *B.* 9, 324). — Gelbe, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 91°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 91,6° (O., P., *B.* 9, 1100).

Chlorid $C_8H_8O_2.Cl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit $POCl_3$ und PCl_5 (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure über.

Amid $C_8H_9NO_3 = C_8H_7O_3.NH_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in wässrigem Ammoniak (O., P., *B.* 9, 1100). — Kugelförmig vereinigte Krystallnadeln. Schmelzp.: 208,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_3 = C_8H_7O_3.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin (O., P.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird beim Erwärmen mit conc. Salzsäure verseift.

Chlordehydracetsäure $C_8H_7ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol.

Bromdehydracetsäure $C_8H_7BrO_4$. Gelbliche Krystallkörner. Schmelzp.: 134° (O., P.).

II. Zweibasische Säuren.

1. **Hydrophtalsäure** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Phtalsäure in 8 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirter Soda mit Natriumamalgam. Die Einwirkung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Bleizucker einen, in Essigsäure völlig löslichen, Niederschlag liefert. Dann wird nahezu mit HCl neutralisirt, das gefällte Harz abfiltrirt nnd das Filtrat mit HCl ausgefällt (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 334). — Monokline Tafeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,98 Thle.; 100 Thle. kochendes Wasser lösen 7,3 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Schmilzt oberhalb 200° unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Wird von verdünnter Salpetersäure oder von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure, Wasserstoff und Kohlensäure; beim Glühen mit Natronkalk werden Benzol, CO_2 und Wasserstoff gebildet. Brom spaltet die Hydrophtalsäure in Benzoësäure, CO_2 (und HBr). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen Benzoësäure und Phtalsäure; gleichzeitig entweichen CO und SO_2. PCl_5 erzeugt Benzoylchlorid. $C_8H_8O_4 + 2PCl_5 = C_7H_5OCl + 2POCl_3 + CO + 3HCl$. Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Hydrophtalsäure wird Benzoësäureäthylester gebildet. Alle Reaktionen der Hydrophtalsäure erklären sich, wenn man annimmt, dass die in das Molekül der Phtalsäure eintretenden Wasserstoffatome sich neben die Carboxylgruppen lagern.

Phtalsäure	Hydrophtalsäure
CH	CH
CH — CH	CH — CH
CH — C.COH.	CH — $CH.CO_2H$
$C.CO_2H$	$CH.CO_2H$

Phtalsäure　　Hydrophtalsäure.

Durch Erhitzen von Hydrophtalsäure mit Isobutylalkohol beobachtete MENSCHUTKIN (Ж. 13, 530), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure grofs ist (= 21,86) und auch der Grenzwerth der Esterbildung sehr hoch liegt (= 73,44). Die Hydrophtalsäure enthält also nicht beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff; die Carboxyle müssen beide Male an sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen hängen, oder einmal an primär und einmal an tertiär gebundenem Kohlenstoff.

$Ca(C_8H_7O_4)_2$ (bei 110°). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; — $Ca.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol; — $Ba.C_8H_8O_4$ (bei 125°). 100 Thle. kaltes Wasser lösen 1,9 Thl. Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_8H_8O_4$. Krystallpulver. Kaum löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure (Unterschied von phtalsaurem Blei).

2. **Hydroterephtalsäure** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terephtalsäure $C_8H_6O_4$ mit Natriumamalgam, in ziemlich concentrirter, alkalischer Lösung (MOHS, *Z.* 1867, 68). — Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung.

3. Säuren $C_9H_{10}O_4$.

1. **Hydrokaffeesäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam, in wässriger Lösung (HLASIWETZ, *A.* 142, 354). — Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reducirt leicht FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Sie wird durch Bleizucker gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) und $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) trocknen gummiartig ein. Sie werden aus conc. Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $Pb_3(C_9H_7O_4)_2$ (bei 130°). Niederschlag; entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{12}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_4.CO_2H$. a. Hydroferulasäure (m-Methyläthersäure) $(CH_2:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ferulasäure $OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, etwas schwieriger in kaltem Wasser. Das Ammoniaksalz giebt nur in sehr conc. Lösung mit $CuSO_4$ einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich in NH_3 mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

b. Hydroisoferulasäure $(CH_2:OH:OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoferulasäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Bleizucker, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt.

Hydrokaffeedimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Kaffeedimethyläthersäure $C_7H_6(OCH_3)_2O_2$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 653).. — Feine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (über H_2SO_4) und schmilzt dann bei 96—97°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol uud Aether. — Bleizucker erzeugt weder in neutraler, noch in ammoniakalischer Lösung der Säure einen Niederschlag (Unterschied von Kaffeedimethyläthersäure). — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden kann.

Methylenäthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeemethylenäthersäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (LORENZ, *B.* 13, 758). — Lange Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 84°. — Das Zink-, Blei- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich. — Das Silbersalz lässt sich aus kochendem Wasser unzersetzt umkryallisiren.

2. **Umbellsäure** $(OH)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:2:6)$. *Bildung.* Durch Behandeln von Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (Anhydrid der Säure $C_9H_8O_4$) mit Natriumamalgam, (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 102). — Körnige Krystalle und Krystallkrusten. Zersetzt sich von 110° an unter Verlust von Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser. leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt in der Hitze FEHLING'sche Lösung und in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Metallsalze; mit Bromwasser entsteht aber ein flockiger Niederschlag Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin. — Das Calciumsalz $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) und das Baryumsalz $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) trocknen firnissartig ein.

3. **Phenylglycerinsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zerlegen des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylesters (s. S. 1530) mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 539). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 117°; fängt aber schon unter 100° an sich zu zersetzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, löslich in

Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Wird der ätherischen Lösung durch Wasser vollständig entzogen (Trennung der Phenylglycerinsäure von der Benzoësäure). — Das Baryumsalz scheidet sich ölig aus. Beim Stehen über Schwefelsäure erhärtet es gummiartig. — $Ag.C_9H_9O_4$. Amorpher Niederschlag, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Dibenzoylmethylester $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5(CH.C_7H_5O_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyldibrompropionsäuremethylester $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.CH_3$ mit Silberbenzoat, in Gegenwart von Toluol (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 538). — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp.: 113,5°.

Dibenzoyläthylester $C_{25}H_{22}O_6 = C_9H_7(C_7H_5O)_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methylester (A., K.). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 109°.

o-**Amidophenylglycerinsäure** $C_9H_{11}NO_4 = NH_2.C_6H_4(CH.OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Carbostyryl, beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (MORGAN, *J.* 1877, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Sublimirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$ und Benzol; die Lösungen haben eine grüne Fluorescenz. Verbindet sich mit HCl (?). Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Das Natrium-, Kalium- und Baryumsalz krystallisiren.

4. **Atroglycerinsäure** $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$ mit überschüssigem Alkali (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30). — *Darstellung.* Man übergiefst 3 g Dibromhydratropasäure mit 30 ccm Wasser, giebt 6,4 g entwässerten Soda hinzu, lässt 1—2 Tage stehen, destillirt das gebildete Acetophenon ab, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Kleine Warzen. Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$. Rosettenartige Drusen. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen oder Krusten.

5. **Everninsäure.** *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ mit Barytwasser, auch beim Kochen von Evernsäure mit Wasser (STENHOUSE, *A.* 68, 86; HESSE, *A.* 117, 299). — Benzoësäureähnliche Krystalle. Schmelzp.: 157° (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, weniger leicht in kochendem Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert beim Kochen mit Baryt kein Orcin (aber vielleicht β-Orcin $C_8H_{10}O_2$?). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Prismen (aus wässrigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (STENHOUSE). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (ST.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Bei längerem Kochen von Evernsäure mit absolutem Alkohol (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Pottasche, aber leicht löslich in Aetzkali.

Dinitroeverninsäure (?) $C_9H_8(NO_2)_2O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Everninsäure mit 10 Thln. starker Salpetersäure (HESSE, *A.* 117, 300). — Blassgelbe, haarfeine Nadeln. Wasser löst bei 25° 0,11% der Säure auf; leichter löslich in kochendem Wasser. Löslich in Aether, leicht in Alkohol. — $K_2.C_9H_6N_2O_8 + 3H_2O$ (?). Orangerothe Nadeln.

Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$, in der Flechte Evernia prunastri (STENHOUSE, *A.* 68, 83). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit dünner Kalkmilch extrahirt, die filtrirte Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Trocknen, 5 Min. lang mit 4 Thln. siedendem Alkohol geschüttelt. Dadurch wird nur Evernsäure ausgezogen; man fällt sie durch Versetzen des alkoholischen Auszuges mit dem gleichen Volumen Wasser (STENHOUSE, *A.* 155, 55). — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Schmelzp.: 164° (HESSE, *A.* 117, 298). Unlöslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in siedendem, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (Alkohol) oder Baryt in CO_2, Orcin und Everninsäure. $C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_9H_{10}O_4$. — $K.C_{17}H_{15}O_7$. Kleine Krystalle (ST.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in schwachem Alkohol.

Tetrabromevernsäure $C_{17}H_{12}Br_4O_7$. *Bildung.* Beim Verreiben von Evernsäure mit überschüssigem Brom, in der Kälte (STENHOUSE, *A.* 155, 56). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in heifsem Benzol, leicht in Aether, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. α-**Homohydrokaffeesäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:3:4)$.

α-**Homohydrokaffeemethylenäthersäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3C_3H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Homokaffeemethylenäthersäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (LORENZ, *B.* 13, 760). — Dicke, gelbliche Prismen (aus wässrigem

Alkohol). Schmelzp.: 77°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl kirschroth gefärbt, ohne sich sofort völlig zu lösen. — Das Ammoniaksalz wird durch Zink-, Kupfer- und Bleisalze gefällt. — Das Silbersalz ist in der Wärme beständig.

2. **Cantharsäure** — s. Cantharidin.

5 Säuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3(CH_2)_4.CO_2H$. **Piperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3(CH_2)_4.CO_2H$. Ist nicht im freienZustande bekannt. Die Piperinsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ kann als ein wasserstoffärmeres Derivat dieser Säure betrachtet werden. Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt die Piperinsäure zwar nur 2 Atome Wasserstoff auf, dafür verbindet sie sich aber direkt mit 4 Atomen Brom.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6Br_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von Hydropiperinsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6.CO_2H$ mit (1 Mol.) Brom, gelöst in CS_2 (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 159). — Krystallkörner. Schmelzp.: 135—136°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung (oder Bildung von Ester?). Löst sich leicht und unzersetzt in kalter Sodalösung; beim Erwärmen tritt aber Zersetzung ein, ohne dass sich Piperonal bildet. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Piperinsäure gebildet. Natriumamalgam erzeugt quantitativ Hydropiperinsäure.

Tetrabrompiperhydronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.(CHBr)_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man vertheilt Piperinsäure in CS_2, kühlt auf 0° ab und fügt langsam die Lösung von (4 Atomen) Brom in CS_2 hinzu (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 137). — Körnig-krystallinisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Wenig löslich in CS_2. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Natronlauge, in der Kälte, oder beim Kochen mit Sodalösung in Bromnatrium und Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$.

Dibrompiperinid $C_{12}H_8Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CHBr.CH\langle{}^{O}_{CO} = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:CBr.CH\langle{}^{O}_{CO}$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabrompiperhydronsäure mit Wasser oder beim Auflösen derselben, in überschüssiger, kalter Sodalösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 139 und 152, 54). — Glänzende Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether und in 60 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verliert beim Kochen mit Soda alles Brom und liefert Piperonal.

Bromoxypiperinid $C_{12}H_9BrO_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH(OH).CH:C\langle{}^{O}_{CO}\rangle=CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:C(OH).CH\langle{}^{CO}_{O}\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompiperinid mit Wasser. $C_{12}H_8Br_2O_4 + H_2O = C_{12}H_9BrO_5 + HBr$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 143). — *Darstellung.* Man erhitzt 4 g Dibrompiperinid mit 250 ccm Wasser zum Sieden, gießt 50 ccm einer siedenden, 25 procentigen Sodalösung hinzu, kocht 2 Minuten lang und kühlt dann auf 0°. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an, filtrirt abermals und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131,5—132°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Indifferent. Entwickelt beim Kochen mit Soda Piperonal. Da bei der Darstellung von Bromoxypiperinid dieser Körper in der Sodalösung gelöst bleibt, obgleich er einmal abgeschieden, in Soda unlöslich ist, so ist anzunehmen, dass bei der Zerlegung von Dibrompiperinid zunächst eine Säure $C_{12}H_{11}BrO_6$ $(= C_{12}H_8Br_2O_4 + 2H_2O - HBr)$ entsteht, welche erst durch den Zusatz von H_2SO_4 in Wasser und das unlösliche Anhydrid $C_{12}H_9BrO_5$ (Bromoxypiperinid) zerfällt.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Methylendioxyphenylvaleriansäure** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dioxyphenylangelikamethylenäthersäure $C_{12}H_{12}O_4$ (LORENZ, *B.* 14, 787). — Flüssig.

6. Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$ — s. Santonin.

7. Anthropocholsäure $C_{18}H_{28}O_4 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Die Menschengalle hält glykoanthropocholsaures Natrium und daneben wenig tauroanthropocholsaures Natrium (BAYER, *H.* 3, 293). — *Darstellung.* Die Gallen werden in Alkohol aufgefangen, filtrirt und das Filtrat erst abdestillirt und dann im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Den noch heißen Rückstand extrahirt man mit absolutem Alkohol, lässt den Auszug einige Tage stehen, filtrirt ihn

und destillirt bis der Rückstand eben noch dünnflüssig ist, worauf man ihn mit viel Aether versetzt. Der Niederschlag wird einige Tage lang mit heifs gesättigtem Barytwasser gekocht, der gelöste Baryt mit CO_2 gefällt und die heifs filtrirte Lösung mit HCl versetzt. Die gewaschene und getrocknete Säure löst man in Aether und fällt mit viel Ligroïn. — Prismen oder kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen Firniss. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung und giebt dann Aether hinzu, so scheidet sich die Säure in Krystalldrusen ab. In Aether ist Anthropocholsäure etwas schwieriger löslich als in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +50,3°$. Giebt beim Erwärmen mit Zucker und conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung. Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Die Salze sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich (ausgenommen das Kaliumsalz); alle lösen sich in Alkohol. — $K.C_{18}H_{27}O_4$ (bei 140°). Vier- und sechsseitige Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Seideglänzende Krystallplättchen. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem Wasser.

Anthropodyslysin $C_{18}H_{26}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthropocholsäure auf 185° (BAYER). — Amorph. Unlöslich in Alkohol, langsam löslich in Aether, rasch in Chloroform. Geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Anthropocholsäure über. Der beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Anthropocholsäure hinterbleibende Firniss schmilzt schon bei 120—125° und geht dabei zum Theil in Anthropodyslysin über.

CXXIII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Die 4 Atome Sauerstoff in diesen Säuren können in verschiedener Weise vertheilt sein.

1. Beide Sauerstoffatome sind als Hydroxyl vorhanden, dann resultirt eine einbasisch-dreiatomige, ungesättigte Säure, z. B. $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

2. Aller Sauerstoff ist in der Form von Carboxyl enthalten, dann hat man es mit einer gesättigten, zweibasischen Säure zu thun. $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. Ein Atom Sauerstoff ist als HO, ein anderes als Aldehydrest CHO vorhanden, dann hat man eine einbasisch-zweiatomige Aldehydsäure.

A. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren werden wesentlich nach 2 Reaktionen gebildet.

a. Durch Einführung von CO_2 in ein ungesättigtes, zweiatomiges Phenol $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + Na + CO_2 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2Na + H.$$

b. Durch Behandeln von Dioxyaldehyden $C_nH_{2n-8}O_3$ mit dem Gemisch eines Anhydrides und des Natriumsalzes einer Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.

$$CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

1. Glykuvinsäure $C_8H_6O_4$. Die Glykuvinsäure $C_8H_{10}O_6$ ist wahrscheinlich $= C_8H_6O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

2. Säuren $C_9H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

1. **Kaffeesäure** $C_9H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O = (CH:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Kaffeegerbsäure zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Kaffeesäure und einen Zucker $C_6H_{10}O_4$. $C_{15}H_{18}O_8 = C_9H_8O_4 + C_6H_{10}O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 142, 221). Beim Kochen von Acetylkaffeesäure mit Kali. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 50 g käuflichen (mit Alkohol bereiteten) Kaffeeextrakt mit 100—120 ccm Wasser und 50 g KOH, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Kaffeesäure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Ausbeute: 12—14% vom Extrakt (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). — Gelbe, monokline Prismen und Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt; auf Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rothviolett. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silberlösung, in der Wärme. Die Lösungen in Alkalien (nicht jene in NH_3) bräunen sich an der Luft. Entwickelt bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalldrusen. — $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Warzen. Erhitzt man die conc. Lösung des Salzes mit Barytlösung, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_9H_5O_4)_2 + 9H_2O$ in gelben Blättchen ab, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Sie färben sich an der Luft rasch dunkel. — $Pb_3(C_9H_5O_4)_2 + 2H_2O$.

Citronengelber, amorpher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

m-Methyläthersäure (Ferulasäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Harze von Asa foetida (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 64). — *Bildung.* Beim Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge. — *Darstellung.* Man fällt eine alkoholische Lösung von Ferulaharz (Asa foetida) mit alkoholischer Bleizuckerlösung und zerlegt den, mit Alkohol gewaschenen Niederschlag, durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Vierseitige Nadeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 168—169° (TIEMANN, *B.* 9, 416). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht in kaltem Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben, flockigen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Kochen; Silberlösung wird von der freien Säure nur nach längerem Kochen reducirt (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650).

Salze: HLASIWETZ, BARTH. — $NH_4.C_{10}H_9O_4 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Strohgelb; krystallinisch. In Alkohol viel weniger löslich als in Wasser. — Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich (F., N.). — $Ag.C_{10}H_9O_4$. Citronengelber Niederschlag.

p-Methyläthersäure (Isoferulasäure, Hesperetinsäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : CO_2H : OH : OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Kaffeesäure mit (2 Mol.) Jodmethyl, (2 Mol.) KOH und Holzgeist auf 120° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 654). Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man den Holzgeist ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die Lösung mit verdünnter Kalilauge, wodurch Isoferulasäuremethylester ausgezogen wird, während Dimethylkaffeesäuremethylester in Aether gelöst bleibt. Isoferulasäure entsteht auch bei 3stündigem Kochen von 1 Thl. Hesperetin mit 3 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser (HOFFMANN, *B.* 10, 686). $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit $CaCO_3$ und (200 Thln.) Wasser. Die Lösung wird mit HCl gefällt und aus der Säure abermals das Calciumsalz dargestellt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 955). — Nadeln. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 228° (T., W.). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroisoferulasäure $CH_3O.C_9H_9O_3$ übergeführt. — Die Alkalisalze sind farblos (jene der Ferulasäure sind gelb). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (TIEMANN, WILL). — Das Baryumsalz bildet schwer lösliche, compakte Würfel. — Ag.Ā. Niederschlag (T., W.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_{10}H_9O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus Isoferulasäure, Holzgeist und HCl (TIEMANN, WILL). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Kaffeesäure, Ferulasäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 652) oder Isoferulasäure (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 959) mit Aetzkali, Jodmethyl und Holzgeist. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dimethylhydrokaffeesäure übergeführt und von $KMnO_4$ zu Protokatechudimethyläthersäure oxydirt. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag. — Das unlösliche Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_9H_5O_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus (4 Thln.) Isoferulasäure, (2,6 Thln.) KOH und (8 Thln.) CH_3J (TIEMANN, WILL). — Große, zugespitzte Prismen. Schmelzp.: 64°.

Methylenäthersäure $C_{10}H_8O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 5 Thln. Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit 3 Thln. Natriumacetat und 6 Thln. Essigsäureanhydrid (LORENZ, *B.* 13, 757). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol von 20%). Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in Vitriolöl mit ziegelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in Hydrokaffeemethylenäthersäure übergeführt. — Das Calciumsalz ist ein krystallinisch-körniger Niederschlag. — Das schwer lösliche Zinksalz krystallisirt aus heißem Wasser in langen Nadeln. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Käsiger Niederschlag, schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Acetylkaffeesäure $C_2H_3O_2.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. 1. **Acetferulasäure** $C_{12}H_{12}O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei 5—6-stündigem Kochen von 5 Thln. Acetvanillin (oder Vanillin) mit 5 Thln. Natriumacetat und

15 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647. — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Ferulasäure und Essigsäure. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, Acetvanillin und Acetvanillinsäure.

Acetisoferulasäure ($C_2H_2 : C_2H_3O_2 : OCH_3 = 1 : 3 : 4$). *Darstellung.* Durch Kochen von Isoferulasäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 963). — Blättchen. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Acetisovanillinsäure $(CH_3O).C_6H_3(OC_2H_3O).CO_2H$ oxydirt.

Diacetkaffeesäure $C_{13}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Kaffeesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; beim Kochen von Protokatechualdehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Kaffeesäure.

2. **Umbelliferonsäure** ($CH : OH : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Durch Erwärmen des Anhydrides (Umbelliferon) mit Kalilauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). — *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. Umbelliferon mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalilauge $^1/_4$ Stunde lang auf 70°, bis auf Zusatz von Salzsäure kein Umbelliferon mehr ausfällt. Man säuert mit HCl an, läßt einige Stunden stehen und verdampft das Filtrat auf die Hälfte (POSEN, *B.* 14, 2745). — Gelbliches Pulver. Bräunt sich bei 240° und ist bei 260° völlig zersetzt. Löslich in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr leicht zersetzlich; verharzt schon bei längerem Kochen der wässrigen Lösung. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig-braunen und mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. — Das Calcium- und Baryumsalz sind löslich in Wasser. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlöslich in Wasser.

Umbelliferon $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{O.CO}_{CH : CH}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Umbelliferenharzen (SOMMER, *J.* 1859, 573) oder des alkoholischen Extraktes von Daphne Mezereum (Seidelbast) (ZWENGER, *A.* 115, 15). — *Darstellung.* Man destillirt den in Alkohol löslichen Theil des Galbanumharzes bei möglichst hoher Temperatur, preßt das Destillat ab und krystallisirt es aus Wasser um (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 100). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 223—224° (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 100 Thln. siedenden Wassers, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure; die Lösung zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz. Nimmt beim Erhitzen einen Geruch nach Cumarin an. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge; bei Erwärmen auf 60—70° geht aber das Anhydrid in Umbelliferonsäure über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt, bei Siedehitze, Gold- und Silbersalze, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Umbellsäure $C_9H_{10}O_4$ über. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcylsäure $C_7H_6O_4$ und dann Resorcin.

Umbelliferonmethyläther $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang 4 Thle. Umbelliferon mit 1,4 Thln. KOH, 10 Thln. CH_3J und 100 Thln. Holzgeist (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 996). — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Holzgeist). Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht beim Erhitzen stark cumarinartig. Die Lösung in Vitriolöl besitzt eine blaue Fluorescenz. Löst sich in Aetzkali; die Lösung verändert sich nicht beim Kochen.

Acetumbelliferon $C_{11}H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Umbelliferon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HLASIWETZ, *B.* 5, 551; TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 995). Beim Kochen von Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)(CHO)(OH)$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2216). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zeigt eine starke blaue Fluorescenz. Wird von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien tritt Spaltung in Essigsäure und Umbelliferon ein; mit conc. Kalilauge erhält man wenig Umbelliferonsäure, Essigsäure und Harze (POSEN, *B.* 14, 2745).

Tribromumbelliferon $C_9H_3Br_3O_3 = OH.C_6Br_2.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine heiße, wässrige Umbelliferonlösung mit Bromwasser (POSEN, *B.* 14, 2746; MÖSSMER, *A.* 119, 261). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194° (P.). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkalische Lösung hat eine grüngelbe Fluorescenz. Die alkalische Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

Trinitroumbelliferon $C_9H_3N_3O_9 = OH.C_6(NO_2)_3.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich Umbelliferon in ein Gemisch von 22 Thln. rauchender Schwefelsäure und 15 Thln.

entrötheter, rauchender Salpetersäure ein, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (POSEN). — Krystallisirt mit 1 Mol. Benzol in gelben Nadeln, die an der Luft allmählich Benzol verlieren. Bei 100° entweicht alles Benzol. Schmilzt bei 216°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich in alkalischer Lösung.

3. **Oxycumarinsäure** (CH : OH : OH = 1 : 2 : 5). **m-Methoxylcumarin** $C_{10}H_8O_3$ = $CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{O.CO}$. *Bildung.* Beim Kochen von (2 Thln.) m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ mit (3 Thln.) Natriumacetat und (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1996). Das Produkt wird mit Wasser behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natriumdisulfitlösung, dann mit schwacher Sodalösung, verdunstet hierauf den Aether und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 103°. Riecht in der Wärme deutlich nach Cumarin. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. **α-Homokaffeesäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$(CH : OH : OH = 1 : 3 : 4). **Methylenäthersäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_5O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (LORENZ, *B.* 13, 759). — Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das Zinksalz wird durch Fällung erhalten; es löst sich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher, flockiger Niederschlag. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. **Eugetinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2H$($CO_2H$: OH : OCH_3 : C_3H_5 = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Erwärmen von Eugenol $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_3H_5$ mit Natrium und CO_2 (SCHEUCH, *A.* 125, 17). — Lange, dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Eugenol. Löst sich in Ammoniumcarbonat (Trennung der Eugetinsäure von Eugenol).

Eugetinmethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Bromeugenolmethyläther $(OCH_3)_2.C_6H_2Br.C_3H_5$ mit Chlorameisenester und Natriumamalgam (WASSERMANN, *B.* 10, 237; *J.* 1879, 520). — Die freie Säure bildet breite, gelbe, bei 180° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ einen in Nadeln krystallisirenden, bei 162—163° schmelzenden Körper.

3. **Säure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH:CH.CO_2H$. **Homoacetoxycumarin** $C_{12}H_{10}O_4$ = $CH_3.C_6H_2(C_2H_3O_2)\langle{}^{CH:CH.CO}_{O}$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Orcylaldehyd $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1002). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zeigt, auf Zusatz von Kali, eine blaue Fluorescenz.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. **Hydropiperinsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam, in der Wärme (FOSTER, *A.* 124, 117). — Lange, dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 70,5—71,5° (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 56); 75—76° (LORENZ, *B.* 14, 788). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ (F., M.). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird von Acetylchlorid bei 100° nicht verändert (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 140). Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure und Essigsäure.

Salze: FOSTER; — Reaktionen: LORENZ. — $NH_4.C_{12}H_{11}O_4$. Kleine Blättchen. — $K.C_{12}H_{11}O_4.C_{12}H_{12}O_4$. Wird durch Kochen einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit K_2CO_3 in halbkugeligen Aggregaten erhalten. Wird von Wasser sofort zersetzt, unter Abscheidung freier Säure. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4) + 2H_2O$ (?). Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zersetzt sich zum Theil beim Lösen in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich, unter theilweiser Zersetzung, in heifsem Wasser.

Der **Aethylester** ist flüssig, schwerer als Wasser, und darin unlöslich.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH : C(C_2H_5).CO_2H(CH : OH : OH = 1:3:4)$. **Dioxyphenylangelikamethylenäthersäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH : C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. Piperonal mit 8 Thln. Buttersäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (LORENZ, *B.* 14, 786). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dioxyphenylvalerianmethylenäthersäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Käsiger Niederschlag; zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

B. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein, wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Alle Derivate der letzteren Säuren: Chloride, Anhydride, Amide, Imide, Aminsäuren und Nitrile kommen auch bei den Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ vor.

1. Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, welche beide Carboxylgruppen im Kerne enthalten, können in einer ähnlichen Weise, wie die einbasischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} dargestellt werden, nämlich:

a. durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit mindestens zwei Seitenketten:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

Diese Reaktion gelingt gut, nur wenn die Seitenketten sich in der p- oder auch in der m-Stellung befinden.

b. durch Einführung von zwei Carboxylgruppen in einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Man vollbringt dies durch Behandeln eines Substitutionsproduktes, etwa $C_nH_{2n-8}Br_2$, mit CO_2 und Natrium:

$$C_6H_4Br_2 + 2CO_2 + 4Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2NaBr$$

oder durch Glühen eines Disulfonsäuresalzes mit Cyankalium, wobei ein Säurenitril resultirt:

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KCN = C_6H_4(CN)_2 + 2K_2SO_3.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ können aber auch durch Anlagerung von CO_2 an eine Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ gebildet werden, und zwar nach denselben Methoden, nach welchen die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ selbst aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} entstehen. Also durch Glühen des Sulfonsäuresalzes einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ mit KCN oder mit Natriumformiat:

$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CHO_2.Na = CO_2Na.C_6H_4.CO_2K + KHSO_3$$
$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CNK = CN.C_6H_4.CO_2K + K_2SO_3.$$

Ferner entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Oxydation der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit zwei Seitenketten:

$$CH_3.C_6H_4.CO_2H + O_3 = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ sind fest, und sobald sie der m- oder p-Reihe angehören, meist unzersetzbar sublimirbar. Eine o-Säure, wie die Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, zerfällt sehr leicht, schon durch bloßes Erhitzen, in Wasser und Anhydrid.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es nur ein Mol. Kohlensäureanhydrid abzuspalten und eine Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu bilden.

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2 \qquad C_6H_4(CO_2H)_2 = CO_2 + C_6H_5.CO_2H.$$

2. Die Carboxylgruppen in den Säuren $C_nH_{2n}O_{10}O_4$ können theilweise oder ganz sich in den Seitenketten befinden. Eine Säure der letzteren Art erhält man durch Behandeln des Substitutionsproduktes $C_nH_{2n-8}.(C_nH_{2n}Br)_2$ mit KCN. Es resultirt hierbei natürlich das Nitril der Säure.

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2KCN = C_6H_4(CH_2.CN)_2 + 2KBr.$$

Auch durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit den Haloïdestern aromatischer Alkohole können dergleichen Säuren dargestellt werden

$$CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl.$$

1. Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **o-Phtalsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinchlorid $C_{10}H_8.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 19, 38; MARIGNAC, *A.* 42, 215). Bei der Oxydation von Alizarin (SCHUNCK, *A.* 66, 197) oder Purpurin (STRECKER, WOLFF, *A.* 75, 125) mit Salpetersäure. Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (WEITH, *B.* 7, 1057), oder mit Salpetersäure (PICCARD, *B.* 12, 579). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Blutlaugensalz und Vitriolöl oder mit H_2SO_4 und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefelsäure und Ameisensäure; beim Erhitzen von Benzoësäure mit Resorcin und $NaHCO_3$; beim Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und C_2Cl_6 mit Salpetersäure (GUYARD, *Bl.* 29, 247). Bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte (CARIUS, *A.* 148, 60). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit

(3 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). — *Darstellung.* Man stellt zunächst Naphtalintetrachlorid dar (E. und P. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507), indem man ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin und 2 Thln. $KClO_3$ in 10 Thle. rohe Salzsäure allmählich einträgt (HAEUSSERMANN, *J.* 1877, 763, 1158). (Chloriren mit trocknem Chlorgase ist weniger vortheilhaft, E. FISCHER, *B.* 11, 738.) Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Ligroïn gewaschen und hierauf mit 10 Thln. allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gekocht (FISCHER). Ist Alles gelöst, so verdampft man die Salpetersäure und destillirt den Rückstand, wodurch man Phtalsäureanhydrid im Destillate erhält. — Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. verd. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215). — Rhombische Krystalle (SCHEIBLER, *B.* 1, 125; GROTH, *J.* 1870, 5). Schmilzt bei 184°, dabei in Wasser und Anhydrid zerfallend (F. LOSSEN, *A.* 144, 76). Ganze Krystalle schmelzen bei 213°, das Pulver derselben bei 203° (ADOR, *A.* 163, 230). Spec. Gew. = 1,585—1,593 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 0,77 Thle. Säure (CARIUS). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether 0,684 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 10,08 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) 11,70 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzol; erhitzt man aber phtalsaures Calcium mit (1/2 Mol.) Kalkhydrat auf 330—350°, so werden CO_2 und Benzoësäure gebildet. $C_8H_6O_4 = CO_2 + C_7H_6O_2$. Bei der trocknen Destillation von Calciumphtalat werden dieselben Produkte erhalten wie bei der Destillation von Calciumbenzoat, nämlich hauptsächlich Benzophenon $CO(C_6H_5)_2$ und Benzol, und daneben kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ und $C_{13}H_{10}$ (MILLER, *Ж.* 11, 256). Beim Erhitzen von Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (von 40%) auf 150° werden CO_2 und Benzoësäure erhalten (CARIUS). Wird von Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und Wasser oxydirt (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Mit Natriumamalgam entsteht Hydrophtalsäure $C_8H_8O_4$. — $NH_4.C_8H_5O_4$. Prismen und Tafeln (LAURENT; MARIGNAC). — Anilinsalz. Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066). — $Ca.C_8H_4O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen (HERMANN, *A.* 151, 78). Mäfsig leicht löslich in Wasser (WEITH, *B.* 7, 1059). — $Ba(C_8H_5O_4)_2$. Kleine rhombische Säulchen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — Das neutrale Salz $Ba.C_8H_4O_4$ kann durch Eingiefsen einer heifsen conc. Phtalsäurelösung in überschüssiges, heifses Barytwasser gefällt werden (CARIUS, *A.* 148, 64). Es ist unlöslich in Alkohol und löst sich nur in viel heifsem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Häute von der Zusammensetzung $Ba_5.H_2(C_8H_4O_4)_6$ aus (CARIUS; HERMANN; WEITH). — Giefst man heifse Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen heifsen Barytwassers und filtrirt heifs, so krystallisirt ein Salz $3Ba.C_8H_4O_4 + BaO$ in glänzenden, monoklinen Prismen, das sich leichter in Wasser löst als das neutrale Salz (CARIUS). — $Pb.C_8H_4O_4$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker als mikrokrystallinischer, unlöslicher Niederschlag erhalten (SCHUNCK; CARIUS). — $Cu.C_8H_4O_4 + H_2O$. Blaue, rhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — $Ag_2.C_8H_4O_4$. Wird aus heifsen Lösungen als krystallinisches Pulver gefällt. Ziemlich löslich in Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen (MARIGNAC).

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 344). — Flüssig. Siedep.: 288° (cor. 295°).

Phenylester $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Bildung.* Aus Phtalsäurechlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 705). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (SCH.); 70° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Destillirt unzersetzt. Giebt beim Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2$. S. 1544.

Phtalylglykolsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4.(CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und Natriumphtalat (SENFF, *A.* 208, 273). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Phtalsäure und (2 Mol.) PCl_5 (H. MÜLLER, *J.* 1863, 393). — *Darstellung.* Man kocht 5—6 Stunden lang Phtalsäure mit etwas mehr als 2 Mol. PCl_5 und destillirt dann (WISCHIN, *A.* 143, 260). — Flüssig. Siedep.: 268°. Erstarrt bei 0°. Wird von Wasser und selbst heifser Sodalösung nur langsam zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Silber Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$, Phtalsäureanhydrid und etwas Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Wird von Zink und Salzsäure zu Phtalid $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ reducirt, während mit Essigsäure und Natriumamalgam Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ entsteht. PCl_5 erzeugt 2 isomere Chloride $C_8H_4Cl_4O$ (s. Methoxylbenzoësäure $C_8H_8O_3$). Beim Behandeln von Phtalylchlorid mit gasförmigem Ammoniak wird Phtalimid gebildet, mit wässrigem Ammoniak Phtalaminsäure (KUHARA, *Am.* 3, 26). Ein einziges Mal erhielt KUHARA mit wässrigem Ammoniak einen mit Phtalimid isomeren (?) Körper, der bei 192° schmolz und aus Alkohol in rhomboëdrischen Krystallen anschoss. Derselbe löste sich in kaltem Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phtalsäure (LAURENT; MARIGNAC). Beim Erwärmen von Phtalsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326). — Lange Nadeln aus rhombischen Prismen bestehend. Schmelzp.: 128°; Siedep.: 276° (F. LOSSEN, *A.* 144, 76). Spec. Gew. = 1,527 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Liefert beim Glühen mit CaO Benzol und Diphenyl (ANTCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48). Verbindet sich, in Gegenwart von $AlCl_3$, direkt mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zu Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$. $C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 503). Verbindet sich leicht mit Phenolen, unter Wasseraustritt, zu Phtaleïnen, d. h. Säureanhydriden. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5(OH)_2 = (C_6H_4.OH)_2.C<\begin{smallmatrix}C_6H_4.CO\\O\end{smallmatrix}>$. Der Phenolrest lagert sich also nicht, wie sonst meist, an den Kern des Phtalsäureanhydrides, sondern an den Kohlenstoff der einen CO-Gruppe an. Aehnlich verläuft die Reduktion von **Phtalylchlorid** durch Wasserstoff, wobei kein Phtalaldehyd, sondern ebenfalls ein Anhydrid entsteht. $C_6H_4(COCl)_2 + H_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>O + 2HCl$. Auch mit Säuren verbindet sich Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt, wenn man es mit den Säuren und etwas Natriumacetat kocht. Aus Essigsäureanhydrid entsteht, auf diese Weise, Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$; mit α-Toluylsäure: Benzylidenphtalyl $C_6H_4(CO)_2.CH.C_6H_5$; mit Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$: Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$; mit Malonsäureäthylester: Tribenzoylbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ und Methylenphtalyl; mit Acetessigester: Tribenzoylbenzol und ein Körper $C_{12}H_8O_2$, der (aus Alkohol + Eisessig) in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt und bei 209—211° schmilzt (GABRIEL, *B.* 14, 927).

α-Naphtolphtaleïn $C_{28}H_{16}O_3 = O(C_{10}H_6)_2.C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\CO\end{smallmatrix}>O$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Naphtol mit Phtalsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* 4, 661). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroïn). Unlöslich in Kali. Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl einen rothen Körper und mit alkoholischen Kali einen grünen Körper.

Verbindung $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Erhitzen von **α-Naphtol** mit Phtalsäurechlorid (GRABOWSKI, *B.* 4, 725). — Kleine braune Krystalle (aus Benzol). Löslich mit blauer Farbe in Kalilauge.

Phtalaminsäure $C_8H_7NO_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\CO_2H\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in heifsem Alkohol mit Ammoniak (LAURENT, *J.* 1847/48, 589). Beim Kochen von Phtalimid mit Barytwasser (KUHARA, *Am.* 3, 29). Die freie Säure ist nicht bekannt; zerlegt man die Salze durch eine Mineralsäure, so werden Phtalsäureanhydrid und NH_3 erhalten. — $NH_4.C_8H_6NO_3$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Ammoniak. — K.Ā. Feine Nadeln (K.). — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein amorphes Pulver gefällt (K.). — Das **Bleisalz** ist unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Feine Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Phtalimidsilber (?).

Phenylphtalaminsäure (**Phtalanilsäure**) $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.NH(C_6H_5)\\CO_2H\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Phtalanil mit wässrigem Ammoniak und Alkohol (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605). — Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 192°. Zerfällt beim Erhitzen in H_2O und Phtalanil. Das Ammoniaksalz giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Phtalimid $C_8H_4O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak oder von phtalanilsaurem Ammoniak (LAURENT, *A.* 41, 110). Phtalylchlorid liefert, beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak, fast quantitativ, Phtalimid (KUHARA, *Am.* 3, 28). — *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas über erwärmtes Phtalsäureanhydrid (KUHARA). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 226—227° (MICHAEL, *B.* 10, 579); 228—229° (BIEDERMANN, *B.* 10, 1166); 238° (COHN, *A.* 205, 301). Sublimirt in Blättchen. Giebt beim Glühen mit Kalkhydrat Benzonitril. $C_8H_4O_2.NH = C_6H_5.CN + CO_2$ (LAURENT, *J.* 1868, 549). Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen getrieben, so entsteht eine flüchtige **Base** $C_{16}H_{11}N$ (?), die aus verdünntem Alkohol in flachen Rhomben krystallisirt und bei 99—100° schmilzt (GABRIEL, *B.* 13, 1684). — $K.C_8H_4NO_2$. Blättchen, erhalten durch Fällen von Phtalimid mit alkoholischem Kali (COHN). — $Ag.C_8H_4NO_2$. Durch Fällen von Phtalimid mit ammoniakalischer Silberlösung (LAURENT, *J.* 1847/48, 590).

Aethylphtalimid $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.NC_2H_5$. *Darstellung.* Durch Destillation

einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässrigem Aethylamin (MICHAEL, *B.* 10, 1645). — Zolllange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (M.); Siedep.: 276—278° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 171).

Tribromäthylphtalimid $C_{10}H_6Br_3NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_2H_2Br_3$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom auf 130—140° (MICHAEL). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—189°. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge wird KBr gebildet.

Allylphtalimid $C_{11}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_3H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 70—71° (WALLACH, KAMENSKI).

Phtalanil (Phenylphtalimid) $C_{14}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605; DÖBNER, *A.* 210, 267). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (L., G.); 205° (D.). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak in Phtalanilsäure über.

p-**Chlorphtalanil** $C_{14}H_8ClNO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin (GABRIEL, *B.* 11, 2260). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Aether.

p-**Bromphtalanil** $C_8H_4O_2.N.C_6H_4Br$. Feine, flache Nadeln und Schuppen. Schmelzp.: 203—204°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger gut in Aether (GABRIEL).

p-**Jodphtalanil** $C_8H_4O_2.N.C_6H_4J$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—228°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol oder Aether (GABRIEL).

m-**Nitrophtalanil** $C_{14}H_8N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242—243°. Wenig löslich in heißem Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenylphtalimid $C_6H_4\langle{}^{C(N.C_6H_5)}_{CO}\rangle N(C_6H_5)$ — s. Methoxylbenzoësäure $C_8H_8O_3$.

p-**Tolylphtalimid** $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4(CH_3)$. *Darstellung.* Durch Destillation gleicher Moleküle Phtalsäure und p-Toluidin (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Nadeln. Sublimirbar. Unlöslich in heißem Wasser oder kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt.

Derivate des m-Phenylendiamins. Man schmilzt gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid mit m-Phenylendiamin, so lange noch Wasserdampf entweicht. Die Schmelze wird mit heißem Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Hierdurch geht die Mononaphtylverbindung in Lösung. Das in Alkohol Unlösliche — die Diphtalylverbindung — wird aus Eisessig umkrystallisirt (BIEDERMANN, *B.* 10, 1160).

Monophtalyl-m-Phenylendiamin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2.(NH)_2C_6H_4$. Kleine Warzen. Schmelzp.: 178°.

Diphtalyl-m-Phenylendiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2.N_2(C_6H_4)$. Schmelzp.: 252°. Sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

Monophtalyl-p-Phenylendiamin $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 182°. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Phtalsäure und die Base $C_{34}H_{28}N_6O_4$. $3C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O = C_8H_6O_4 + C_{34}H_{28}N_6O_4$ (BIEDERMANN). Gleichzeitig entsteht etwas Diphtalyl-p-Phenylendiamin.

Die **Base** $C_{34}H_{28}N_6O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2.N_6H_8(C_6H_4)_3$ liefert ein gut krystallisirtes Hydrochlorid und das Platinsalz $C_{34}H_{28}N_6O_4.2HCl.PtCl_4$.

Diphtalyl-p-Phenylendiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4$. Nadeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 295°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig (BIEDERMANN).

Monophtalyl-o-Toluylendiamin $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_8H_4O_2.(NH)_2C_6H_3.CH_3$. Schmelzp.: 104° (BIEDERMANN).

Diphtalyl-o-Toluylendiamin $C_{23}H_{14}N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2.N_2.C_6H_3.CH_3$. Schmelzp.: 272° (BIEDERMANN). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Toluol. Indifferent (LADENBURG, *B.* 10, 1125).

Monophtalyl-m-Toluylendiamin $C_{15}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und (a-)m-Toluylendiamin (Schmelzp.: 99°) (BIEDERMANN). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, wenig in kaltem Alkohol, reichlich in heißem. Wird von conc. Salzsäure in Phtalsäure und Toluylendiamin zerlegt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung in Phtalsäure und die Base $C_{37}H_{34}N_6O_4$ ein.

Die **Base** $C_{37}H_{34}N_6O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2.N_6H_8(C_7H_6)_3$ ist sehr löslich in Wasser und zerfällt durch längeres Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und Toluylendiamin (BIEDERMANN).

Diphtalyl-m-Toluylendiamin $C_{23}H_{14}N_2O_4$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 231—232°.

Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salzsäure nicht verändert. Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Natron (BIEDERMANN).

Diphtalimidodiphenyl $C_{28}H_{16}N_2O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2\langle {N.C_6H_4 \atop N.C_6H_4}$. *Bildung.* Aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* 11, 2262). — Gelbe Schuppen. Sehr schwer löslich. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur.

Diphtalimidodibromdiphenyl $C_{28}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2.N_2(C_6H_3Br)_2$. *Bildung.* Aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL). — Feine Krystalle (aus kochendem Eisessig). Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxyphtalanil $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol auf 220° (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Prismen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Toluol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Benzenylamidophenol. $C_{14}H_9NO_3 = CO_2 + C_6H_5.C\langle {N \atop O} \rangle C_6H_4$. Wandelt sich beim Erwärmen mit Sodalösung um in

Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223° (LADENBURG). — $Na.C_{14}H_{10}NO_4$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Phtalamidothiophenol $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle {N \atop S} \rangle C.C_6H_4.C\langle {N \atop S} \rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Amidothiophenol mit 1,3 Thln. Phtalylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1233). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Alkohol und Aether. — Das ziemlich schwerlösliche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt.

o-**Phtalimidobenzoësäure** $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Durch Schmelzen von 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Anthranilsäure (GABRIEL, *B.* 11, 2261). Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkrystallisirt. — Breite Prismen. Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Pulverige Fällung.

m-**Phtalimidobenzoësäure** $C_{15}H_9NO_4$. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und m-Amidobenzoësäure (GABRIEL). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 275,5—276°. Löslich in heifsem Eisessig, weniger in Benzol und Aether. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Krystallkugeln.

Phtalyl-p-Amidobenzoësäure $C_{15}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Tolylphtalimid $C_6H_4.C_2O_2.NH(C_6H_4.CH_3)$ mit Chamäleonlösung (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—277°. Fast unlöslich in heifsem Wasser.

Phtalylhydroxylamin $C_8H_5NO_3 = N(C_8H_4O_2)HO$. *Darstellung.* Man löst salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser und setzt abwechselnd kleine Mengen Soda und Phtalylchlorid hinzu, doch so, dass die Lösung stets alkalisch reagirt. Man filtrirt das Phtalylhydroxylamin ab, versetzt das Filtrat mit HCl bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe und erhält dadurch noch etwas Phtalylhydroxylamin. Das zuerst abfiltrirte Phtalylhydroxylamin reinigt man durch Lösen in kalter, conc. Sodalösung und Fällen der Lösung mit HCl (COHN, *A.* 205, 295). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Etwas löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; verhält sich wie eine Säure. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Beim Kochen mit Alkohol und 1 Molekül Kali tritt Spaltung in CO_2 und o-Amidobenzoësäure ein. $C_8H_4O_2.NHO + H_2O = CO_2 + NH_2.C_7H_5O_2$. Beim Erwärmen mit Alkohol und 2 Mol. KOH wird Hydroxylphtalaminsäure gebildet. Mit wässrigem Kali entsteht keine o-Amidobenzoësäure; kocht man mit möglichst concentrirtem, wässrigem Kali, so werden nur Hydroxylamin und Phtalsäure gebildet. — Die Salze des Phtalylhydroxylamins sind lebhaft gefärbt. — $Na.C_8H_4NO_3$. Rothes, amorphes Pulver. — K.Ä. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phtalylhydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis. — Roth; in Alkohol nicht ganz unlöslich. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — $4Ba(C_8H_4NO_3)_2 + BaCl_2$. Hellroth. — $Pb(C_8H_4NO_3)_2 + OH.Pb.C_8H_4NO_3 + 3H_2O$. Hellrother Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — $Ag.C_8H_4NO_3$. Dunkelrother, voluminöser Niederschlag.

Hydroxylphtalaminsäure $C_8H_7NO_4 = N(C_8H_4O_2.OH)H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt kurze Zeit Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und 2 Mol. Kali. — Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt. Sie reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen der Lösung, rascher durch Erwärmen auf 45°, wird Phtalylhydroxylamin abgeschieden. — $K.C_8H_6NO_4$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag $Pb.C_8H_5NO_4$.

Aethylphtalylhydroxylamin $C_{10}H_9NO_3 = N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus Phtalylhydroxylaminsilber und Aethyljodid in der Kälte und im Dunkeln (Cohn). — Lange Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Löslich in Aether, unlöslich in Soda. Destillirt fast unzersetzt bei etwa 270°.

Diäthylphtalylketon $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$ oder $C_6H_4\langle{C(C_2H_5)_2 \atop CO-O}$ (?). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Zinkäthyl in ein Gemisch von Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$ und Benzol (Wischin, *A.* 143, 260). — Große, fruchtartig riechende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

Diphtalyl $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man trägt 14 Thle. staubförmiges Silber in 10 Thle. Phtalylchlorid ein und erhitzt schließlich auf 150°. Das Reaktionsprodukt wird nacheinander mit Wasser und Alkohol gekocht und dann im Verbrennungsrohre, im CO_2-Strome, destillirt. Das Destillat kocht man mit Wasser aus, trocknet, löst es in Phenol und fällt die Lösung mit Alkohol (Ador, *A.* 164, 230). — Schmilzt oberhalb 300° und sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$, CS_2, Toluol. Ziemlich löslich in Vitriolöl und in heißem Phenol. Beim Sublimiren im Luftstrome zerfällt ein Theil in Phtalsäureanhydrid u. a. Körper. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ über. Wird von Salpeterschwefelsäure zu Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird eine Säure $C_{16}H_{14}O_4$ gebildet (Graebe, *B.* 8, 1055).

Dichlordiphtalyl $C_{16}H_6Cl_2O_4 = (C_6H_3Cl.C_2O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 160° (Ador). — Tafelförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 248°. Destillirt unzersetzt (?). Löslich in kochendem Benzol. Unlöslich in Alkohol, aber sehr leicht in alkoholischer Kalilauge, unter Zersetzung.

Bromdiphtalyl $C_{16}H_7BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl mit (1 Mol.) Brom und Wasser im Rohr auf 100° (Ador). — Krystalle (aus Benzol). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird KBr gebildet.

Dioxydiphtalyl $C_{16}H_6(OH)_2O_4$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphtalyl in alkoholischer Kalilösung (Ador). — Blättchen. Schmelzp.: 250°. Löslich in Benzol und in verdünnter Natronlauge.

Chlorphtalsäuren $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. 1. (v-?)Säure ($CO_2H : CO_2H : Cl$ = 1 : 2 : 3) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von ε-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 135°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150° (Alén, *Bl.* 36, 434).

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (Al.).

2. (a-?)Säure ($CO_2H : CO_2H : Cl$ = 1 : 2 : 4) (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali (Auerbach, *J.* 1880, 862). Chlor wirkt, selbt in Gegenwart von Jod oder Antimon, nicht auf freie Phtalsäure ein. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Löst sich leicht in Alkohol und hinterbleibt, beim Verdampfen desselben, als syrupartige Masse, die nur sehr langsam krystallisirt. — $Na.C_8H_4ClO_4$.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 140—143° (Auerbach). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, löslich in $CHCl_3$.

Dichlorphtalsäure $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Naphtalinchlorides $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ mit gewöhnlicher Salpetersäure (Faust, *A.* 160, 64). — Gelbliche, derbe, in einander gewachsene Prismen. Schmelzp.: 183—185°. Geht bei längerem Erhitzen in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. — $Ca.C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. Der Benzoësäure ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 187° (Faust).

Bei längerem Kochen von β-Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ (Schmelzp.: 67—68°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) erhielt Atterberg (*B.* 10, 547) eine Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid in Nadeln krystallisirte und bei 185—186° schmolz. Wahrscheinlich ist diese Säure indentisch mit der obigen. — Auch δ-Trichlornaphtalin und α-Tetrachlornaphtalin liefern bei der Oxydation Dichlorphtalsäuren (Atterberg, Widman, *B.* 10, 1844).

Trichlorphtalsäure $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$ (Schmelzp.: 177°) mit Salpetersäure (Atterberg, Widman, *B.* 10, 1843). — Gelblichweiße, krystallinische Masse.

Anhydrid $C_8HCl_3O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 157°.

Nach Laurent entsteht bei der Oxydation von Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$ durch HNO_3 eine Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_8HCl_3O_3$ zerfällt.

Tetrachlorphtalsäure $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von

Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15—1,20) im Rohr auf 180—200°)GRAEBE, *A.* 149, 18). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, bei raschem Erkalten, in Blättchen, bei langsamem Krystalliren, in harten, dicken Tafeln aus. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 250°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether. — Das Bleisalz ist ein pulveriger, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure. — $Ag_2.C_8Cl_4O_4$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8Cl_4O_3$. Sublimirt in langen Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in kaltem Wasser, langsam löslich in kochendem unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure. Schwer löslich in Aether. Wird von Alkalien in Tetrachlorphtalsäure übergeführt.

Bromphtalsäuren $C_8H_5BrO_4 = C_6H_3Br(CO_2H)_2$. 1. (v-)Bromphtalsäure ($CO_2H : CO_2H : Br = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht, neben einer kleineren Menge der a-Säure, beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200° (FAUST, *A.* 160, 62; PECHMANN, *B.* 12, 2126). — Pulver. Schmelzp.: 138—140° (P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Brombenzoylbenzoësäure, welche durch Erhitzen mit Vitriolöl in o-Bromanthrachinon (Schmelzp.: 188°) übergeführt werden kann.

Salze: FAUST. — $K_2.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Cu.Ā. Hellblaues, in Wasser schwer lösliches Pulver. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Aethylester. Flüssig. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 295° (FAUST, *Z.* 1869, 108).

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Schmelzp.: 60—65°. Leicht löslich (PECHMANN).

2. (a-)Bromphtalsäure ($CO_2H : CO_2H : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben der v-Säure, beim Bromiren von Phtalsäure (PECHMANN, *B.* 12, 2126).

Durch Behandeln von α-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure erhielt GUARESCHI (*B.* 10, 294) eine Bromphtalsäure, die bei 135° schmolz, und deren Anhydrid (Schmelzp.: 207—208°) in Nadeln sublimirte.

Bei der Oxydation von Tetrabrom-β-Naphtol mit alkalischer Chamäleonlösung erhielt SMITH (*Soc.* 35, 792) eine Bromphtalsäure, deren in Nadeln sublimirendes Anhydrid bei 125° schmolz.

Nitrophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. 1. (v-)Nitrophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure (MARIGNAC, *A.* 38, 7; LAURENT, *A.* 41, 110). Beim Digeriren von Phtalsäure mit Salpeterschwefelsäure (FAUST, *A.* 160, 57). Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *B.* 10, 294); bei der Oxydation von α-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure (AGUIAR, *B.* 5, 899; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 5 Thle. CrO_3 in die Lösung von 1 Thl. Nitronaphtalin in 7 Thln. Essigsäure (von 90%) ein, fällt mit Wasser und schüttelt die wässrige Lösung mit $CHCl_3$, um Nitrophtalaldehyd auszuziehen. Die wässrige, saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ versetzt, das gefällte nitrophtalsaure Baryum durch Soda zerlegt und die Sodalösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (BEILSTEIN, KURBATOW). — Darstellung aus Phtalsäure: s. (a-)Nitrophtalsäure. — Blassgelbe, monokline Prismen (LAURENT) (aus Aether). Schmelzp.: 212° (AGUIAR); 219—220° (CLAUS, MAY, *B.* 14, 1330); 218° (bei Beobachtung im zugeschmolzenen Röhrchen, da sonst Anhydridbildung vor dem Schmelzen eintritt) (MILLER, *A.* 208, 240). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 26° 7,5 Thle. (AGUIAR). Fast unlöslich in Chloroform. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Anhydrid und Wasser.

Salze: FAUST. — $(NH_4)_2.C_8H_3NO_6$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser (F.; LAURENT). — $NH_4.C_8H_4NO_6 + 2H_2O$. Nadeln, in Wasser weit schwerer löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Krystallisirt aus heißem, 90procentigem Alkohol wasserfrei. — $K.C_8H_4NO_6 + H_2O$. Nicht leicht löslich. — $Ba.C_8H_3NO_6$. In kaltem Wasser fast unlösliche, mikroskopische Blättchen. Unzersetzt löslich in heißem Wasser (MILLER, AGUIAR). — $Zn.C_8H_3NO_6$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in warmem (MILLER). — $Pb.C_8H_3NO_6 + 1^1/_2H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3NO_6$. In Wasser unlösliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_6 = (C_2H_5)_2.C_8H_3NO_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (MILLER). — Lange, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylestersäure $C_{10}H_9NO_6 = C_2H_5.C_8H_4NO_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Nitrophtalsäure mit Alkohol und HCl (FAUST; MILLER). — Lange Nadeln (aus heißem

Wasser). Schmelzp.: 110,5° (M.). — Das Baryumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Säulen (F.). — $Ag.C_{10}H_8NO_6$. Nadeln (aus heißem Wasser); verpufft beim Erhitzen.

Aldehyd (?) $C_8H_5(NO_2)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrophtalsäure, beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 135°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, CS_2, $CHCl_3$. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) sehr langsam in Nitrophtalsäure übergeführt.

2. (a-)Nitrophtalsäure $C_8H_5NO_6 + H_2O(CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Entsteht, neben der v-Säure, beim Nitriren von Phtalsäure (MILLER, *A.* 208, 224). — *Darstellung.* [Man digerirt ein Gemisch von 50 g Phtalsäure, 75 g Vitriol und 75 g rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang im Wasserbade, lässt dann erkalten und giebt 120 g Wasser hinzu. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt man den Niederschlag ab und zieht ihn mit Aether aus. Hierdurch gehen zunächst v-Nitrophtalsäure und Pikrinsäure in Lösung, die a-Nitrophtalsäure bleibt zurück. Diese trocknet man 2 Stunden lang bei 100°, löst sie dann in der $1^1/_2$fachen Menge Alkohol (von 97%) und behandelt diese Lösung 3 Stunden lang im Wasserbade mit Salzsäuregas. Durch Zusatz von Wasser wird a-Nitrophtalsäureester gefällt, den man mit Sodalösung wäscht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. (In der Soda löst sich v-Nitrophtaläthylestersäure). 30 g des Esters der a-Säure löst man in 60 g absolutem Alkohol und giebt zur erhitzten Lösung allmählich 12 g KOH, gelöst in 10 g Wasser, hinzu. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wäscht man mit Alkohol, löst es in Wasser, gießt HCl hinzu und schüttelt die Lösung mit Aether (MILLER). — Kleine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 161°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure in CO_2 und m-Amidobenzoësäure. Der Aethylester lässt sich aber durch Zinn und Salzsäure in Amidophtalsäureester umwandeln. — $K_2.C_8H_3NO_6$. Mikroskopische Tafeln oder Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen der kalten Lösungen des Ammoniaksalzes und $BaCl_2$ in prismatischen Krystallen ab. Aus heißen Lösungen wird es in wasserfreien, mikroskopischen, rhombischen Oktaëdern erhalten. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verdampft man eine heiß bereitete wässrige Lösung des Salzes, so hinterbleibt: $11Ba.C_8H_3NO_6 + Ba(C_8H_4NO_6)_2$. — Die Lösung des neutralen Zinksalzes scheidet beim Erhitzen ein basisches Salz ab. Bringt man dieses durch etwas Nitrophtalsäure in Lösung, so krystallisirt beim Verdampfen das Salz $11Zn.C_8H_3NO_6 + Zn(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ in großen, gelben Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_6 = (C_2H_5)_2.C_8H_3NO_6$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 33—34°. Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (M.).

Aethylestersäure $C_{10}H_9NO_6 = C_2H_5.C_8H_3NO_5.OH$. Entsteht nur in kleiner Menge bei kurzem (einstündigem) Behandeln von a-Nitrophtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (M.). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Löslich in Soda. — Das Silbersalz bildet in Wasser lösliche, feine, lange Nadeln (M.).

Eine isomere (?) Estersäure entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von a-Nitrophtalsäureanhydrid (M.).

Anhydrid $C_8H_3NO_5$. *Darstellung.* Man erhitzt die α-Nitrophtalsäure einige Zeit auf 170° und sublimirt dann im Luftstrome bei 210° (MILLER). — Krystallaggregate. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether. Geht beim Verdunsten mit Wasser in a-Nitrophtalsäure über.

Dinitrophtalsäure $C_8H_4N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dinitronaphtalin mit verd. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 150° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 225). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit einer zur Ausfällung ungenügenden Menge Baryumacetat gekocht (dadurch wird etwa beigemengte Mononitrophtalsäure nicht ausgefällt). Den Niederschlag zerlegt man mit K_2CO_3. — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 226°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2, Ligroïn, Benzol. — $Ca.C_8H_2N_2O_8$. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

Aethylestersäure $C_{10}H_8N_2O_8 = C_2H_5.C_8H_3N_2O_8$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl. — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform.

Eine Dinitrophtalsäure erhielten ENGELHARDT und LATSCHINOW (*Z.* 1871, 263), neben anderen Produkten, beim Kochen von Nitranissäure mit Salpeterschwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und Salpetersäure von 40° B.). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). In Wasser sehr wenig löslich. — Das Ammoniaksalz bildet leicht lösliche, dünne, gelbe Nadeln. — $Ba.C_8H_2(NO_2)_2O_4$. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

Chlornitrophtalsäure $C_8H_4ClNO_6 = C_6H_2Cl(NO_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der

Oxydation von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547). Wie es scheint entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ und dem Tetrachlorid des γ-Dichlornaphtalins (A.). — Das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt. — $K_2.C_8H_2ClNO_6$. Grofse Krystalle. Explodirt oberhalb 300°.

Trichlornitrophtalsäure $C_8H_2Cl_3NO_6$. *Bildung.* Aus α-Trichlornaphtalin und Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 11, 1844).

Amidophtalsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. 1. (v-)Säure ($CO_2H : CO_2H : NH = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von v-Nitrophtalsäure mit Zinn und conc. Salzsäure, in der Kälte, werden Nadeln der Verbindung $C_8H_7NO_4.HCl.SnCl_2 + 2H_2O$ erhalten. Zerlegt man dieselbe mit H_2S, so scheidet sich beim Verdunsten nur salzsaure m-Amidobenzoësäure aus (MILLER, *Ж.* 10, 200; *A.* 208, 245).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_5NO_4$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g v-Nitrophtalsäureester in 125 g absolutem Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure, allmählich und unter Abkühlen, mit Zinkstaub, giebt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus (MILLER, *A.* 208, 246). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Die stark verdünnte ätherische Lösung fluorescirt blau.

2. (a-)Säure ($CO_2H : CO_2H : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Auflösen von a-Nitrophtalsaure in Zinn und Salzsäure entweicht keine Kohlensäure: es entsteht also sicher eine Amidophtalsäure, aber aus der conc. Lösung scheidet sich kein krystallisirtes $SnCl_2$-Doppelsalz ab (Unterschied von v-Amidophtalsäure). Zerlegt man die Lösung mit H_2S, so wird nur m-Amidobenzoësäure erhalten (MILLER, *Ж.* 10, 199; *A.* 208, 236).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_5NO_4$. *Darstellung.* Man löst je 20 g a-Nitrophtalsäureäthylester in 100 g absolutem Alkohol, giefst 200 g conc. Salzsäure hinzu und fügt, unter Abkühlen, kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind und Wasserstoff entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und fällt mit Natriumacetat (BAEYER, *B.* 10, 1079). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (BAEYER, *B.* 10, 125). Schmelzp.: 95° (MILLER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine schwachblaue Fluorescenz. Löst sich unzersetzt in Salzsäure und wird daraus durch Alkalien oder Natriumacetat gefällt. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Oxyphtalsäureester über. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat, das aus Wasser oder Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Azophtalsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = (CO_2H)_2.C_6H_3.N : N.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von (100 g) v-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam (60 g Na, 4 kg Hg) (CLAUS, MAY, *B.* 14, 1331). — Goldgelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Fängt bei 220° an sich zu bräunen und bei 230° zu schmelzen, ist aber erst bei 250°, unter lebhafter Zersetzung, völlig geschmolzen. Nicht sehr löslich in kochendem Wasser, Alkohol oder Aether. Wird von $SnCl_2$ leicht reducirt. Das Calciumsalz liefert beim Glühen mit Kalk Azophenylen. — $Na_4.C_{16}H_6N_2O_8 + 10H_2O$. Monokline Prismen von der Farbe des Kaliumchromates. In Wasser äufserst löslich. — $K_2.\bar{A} + 6H_2O$. Feine, lange Nadeln mit gelbbraunem Metallglanze. — $Mg.\bar{A} + 18H_2O$. Gelbrothe, grofse Krystalle. — $Ba.\bar{A}$. Gelber, pulvriger Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Wie das Baryumsalz.

Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle S$. *Bildung.* Das Kaliumsalz der Thiophtalsäure $K_2.C_8H_4O_2S_2$ entsteht beim Erwärmen von Phtalsäurephenylester mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. $C_8H_4O_4(C_6H_5)_2 + 2KHS = C_8H_4O_2S_2K_2 + 2C_6H_5(OH)$. Beim Zerlegen des Kaliumsalzes mit HCl scheidet sich aber sofort das Anhydrid aus (SCHREDER, *B.* 7, 706). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Destillirt unzersetzt.

Phtalsulfonsäure $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im Rohr auf 100° (LOEW, *A.* 143, 257). — Gesteht im Vacuum zu einem krystallinischen Magma. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser zum Theil in Schwefelsäure und Phtalsäure. Die Salze sind meist syrupartig. — $Ba.C_8H_4SO_7$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Bleisalz löst sich in kaltem Wasser, aber schon in gelinder Wärme scheidet die Lösung $PbSO_4$ aus.

2. m-**Phtalsäure** (Isophtalsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 11) oder m-Toluylsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 721) mit Chromsäuregemisch. Isophtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ entsteht beim Glühen von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *A.* 174, 236; *B.* 8, 1481; MEYER, MICHLER, *B.* 8, 672, NÖLTING, *B.* 8, 1112); ebenso aus m-Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 165) und m-Brombenzolsulfonsäure (LIM-

PRICHT, *A.* 180, 92) mit KCN. Aus m-Dibrombenzol entsteht, durch Behandeln, mit Chlorameisenester und Natriumamalgam, Isophtalsäureester (WURSTER, *A.* 176, 149). Isophtalsäure wird ferner gebildet: beim Schmelzen von benzoësulfonsaurem Kalium (V. MEYER, *A.* 156, 275), m-brombenzoësaurem Kalium (ADOR, MEYER, *A.* 159, 16), benzoëdisulfonsaurem Kalium (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 228), Kaliumbenzoat (RICHTER, *B.* 6, 876 u. 879) mit Natriumformiat; bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (CONRAD, *B.* 6, 1395). Beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ (BAEYER, *A. Spl.* 7, 4) oder Hydroprehnitsäure (BAEYER, *A.* 166, 334) mit Vitriolöl. Entsteht, neben Trimellithsäure, bei der Oxydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit Chamäleonlösung (KRINOS, *B.* 10, 1494) und von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (SCHREDER, *A.* 172, 94). — Zolllange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°; sublimirt unzersetzt und ohne Anhydridbildung (Unterschied von Phtalsäure). 1 Thl. Säure löst sich in 460 Thln. siedenden Wassers und in 7800 Thln. Wasser bei 25°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (FITTIG, STORRS, *A.* 153, 284).

Salze: FITTIG, VELGUTH. — $K_2.C_8H_4O_4$. — Ca.Ā + $2^1/_2H_2O$. Feine Nadeln, in heifsem Wasser wenig löslicher als in kaltem: eine heifs gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. — Ba.Ā + $3H_2O$. Feine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (Trennung der Isophtalsäure von der Terephtalsäure). Hält $3^1/_2H_2O$ (KELBE, *A.* 210, 20). Verwittert leicht. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf. Fast unlöslich in kochendem Wasser (KELBE).

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BAEYER, *A.* 166, 340). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Destillirt unzersetzt.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, STORRS). — Flüssig; erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 285°. Schwerer als Wasser.

Phenylester $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Dartellung.* Durch Kochen des Chlorids mit Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 120°. In Alkohol schwer löslich. Zerfällt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Phenol und Dithioisophtalsäure $C_8H_6O_2S_2$ (?).

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 41; Siedep.: 276°.

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. Pulver. Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln (BEYER, *J. pr.* [2] 22, 352).

Nitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1481), oder von m-brombenzolsulfonsaurem Kalium mit entwässertem Blutlaugensalz (LIMPRICHT, *A.* 180, 92). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 150° (L.); 156° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374; 158—159° (B., S. *A.* 174, 236). Die sublimirte Substanz schmilzt bei 160—161° (B., S.). Wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in heifsem Alkohol.

Isophtalophenon $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Benzoylbenzoësäurechlorid $C_{14}H_9O_2.Cl$, beim Behandeln von Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Benzol und Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100°. Destillirbar. Giebt beim Schmelzen mit Kali nur Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet, der oberhalb 360° destillirt.

Dinitroisophtalophenone $C_{20}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(CO.C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Isophtalophenon in rauchender Salpetersäure entstehen 2 isomere Dinitroderivate. Die α-Modifikation entsteht vorzugsweise bei stärkerem Erwärmen, die β-Modifikation besonders bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (ADOR).

α-Modifikation. Krystallinisch. Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Eisessig.

β-Modifikation. Amorph. Schmelzp.: 100 (?). Löslicher in Alkohol und Essigsäure als die α-Form.

Diamidoisophtalophenone $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). 1. α-Modifikation. *Bildung.* Aus α-Dinitroisophtalophenon mit Zinn und Essigsäure (ADOR).

2. β-Modifikation. *Bildung.* Aus β-Dinitroisophtalophenon (ADOR). — Amorph. Fängt bei 70° an sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure ein braunes, in Alkalien lösliches Harz.

Nitroisophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. 1. α-Säure. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Digeriren von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure (STORRS, FITTIG, *A.* 153, 285). — Grofse dünne Blättchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei 248—249°. Aufserordentlich leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser.

— $Ca.C_8H_3NO_6 + 2^1/_2H_2O$. Warzen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nadeln; in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz. Färbt sich am Lichte rasch rosenroth.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_6 = (C_2H_5)_2.C_8H_3NO_6$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 83,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

2. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, beim Nitriren von Isophtalsäure (BEYER, *J pr.* [2] 22, 352). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°.

Amidoisophtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroisophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (STORRS, FITTIG). — Dicke Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure), Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt nicht ohne Zersetzung. — $C_8H_7NO_4.HCl + H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in conc. Salzsäure. — $(C_8H_7NO_4)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Das Kupfersalz ist ein unlöslicher, grüner Niederschlag.

Acetamidoisophtalsäure $C_{10}H_9NO_5 = (CO_2H)_2.C_6H_3.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, wässrigen m-Acetxylidinlösung $C_6H_3(CH_3)_2.NH(C_2H_3O)$ mit Chamäleonlösung (HOFMANN, *B.* 9, 1300. — H. bezeichnet diese Säure als Amidophtalsäure). — Kleine Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° unverändert.

Isophtalsulfonsäuren $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. 1. (s-)Säure $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1:3:5$). *Bildung.* Aus Isophtalsäure und SO_3 (HEINE, *B.* 13, 493). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Isophtalsäure mit 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 200° und fällt dann mit der doppelten Menge Wasser. Der Niederschlag wird abgesogen, durch wenig Wasser die Sulfonsäure von der Isophtalsäure getrennt und die wässrige Lösung durch Schwefelsäure gefällt (LÖNNIES, *B.* 13, 704). — Lange Nadeln oder Prismen; zerfliefslich. Aeufserst leicht löslich in Wasser, wenig in verdünnter Schwefelsäure. Schmilzt bei plötzlichem Erhitzen, unter Bräunung, bei 257—258° (L.). Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kali (s-)Oxyisophtalsäure und mit Kaliumformiat Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. — $K.C_8H_5SO_7 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen des Trikaliumsalzes in heifser Salzsäure erhalten (H.) Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_3.C_8H_3SO_7 + xH_2O$. Feine Nadeln; äufserst löslich in Wasser. — $Ba_3.(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Flache Nadeln, leicht löslich in Wasser (L.). — Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

2. (a-)Säure $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* 13, 1556) oder von Sulfamin-m-Toluylsäure (COALE, REMSEN, *Am.* 3, 266) mit $K.MnO_4$. — Flache Nadeln. Sehr hygroskopisch. Schmelzp.: 235—240° (J., L.); 243—244° (C., R.). Löst sich in weniger als gleich viel Wasser. Wird durch Schmelzen mit Kali leicht in α-Oxyisophtalsäure übergeführt. — $K.C_8H_5SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (J., L.). 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 1,59 Thle. Salz (C., R.). — $K_3.C_8H_3SO_7$. Sehr löslich in Wasser (C., R.). — $Ba.C_8H_4SO_7 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des sauren Kaliumsalzes oder der freien Säure durch $BaCl_2$ in kleinen, schwer löslichen Nadeln gefällt (J., L.). Krystallisirt mit 1,2 und 4 (?) H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 0,073 Thle. Salz (C., R.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 3H_2O$ (C., R.). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag. — Weder die freie Säure noch das saure Kaliumsalz werden durch $Ag.NO_3$ gefällt.

Sulfaminisophtalsäure $C_8H_7NSO_6 = C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfamid $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CH_3)_2$ mit Chamäleonlösung (ILES, REMSEN, *B.* 11, 464; JACOBSEN, *B.* 11, 900). Bei der Oxydation von Sulfamin-m-Toluylsäure durch alkalische Chamäleonlösung (COALE, REMSEN, *Am.* 3, 209). — Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und die Anhydrosäure $C_8H_5NSO_5$. Diese krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln. Schmelzp.: 282—284° (cor. 289°). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure über. Verhält sich beim Neutralisiren mit Alkalien wie eine einbasische Säure (JACOBSEN, *B.* 13, 1554), wie eine zweibasische Säure (COALE, REMSEN). Löslich in 220 Thln. Wasser von 10° (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* 13, 1557). — $K.C_8H_4SNO_5 + 2H_2O$. Rektanguläre Prismen. Wird aus dem neutralen Salze durch Fällen mit HCl erhalten (J., R.). Giebt nur schwer alles Kalium ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 26,3° 2,3 Thle. Salz (C., R.). — $K_2.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser (C., R.). — $Ca(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$ (C., R.). — $Ca.C_8H_5NSO_6 + 6H_2O$. Grofse, monokline (?) Krystalle, die an der Luft rasch $3H_2O$ verlieren (C., R.). — $Ba(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$. Monokline Tafeln (C., R.). — $Ba.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Dicke, monokline Tafeln, schwer löslich in Wasser (C., R.). — $Ag_3.C_8H_4NSO_6$. Durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit überschüssiger Silberlösung (JACOBSEN, *B.* 12, 2320). Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

3. (v-)Säure ($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1 : 3 : 2$).

Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-)m-Xylolsulfamid $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2)(CH_3)$ mit Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 11, 902). — Bildet kein schwer lösliches saures Kaliumsalz. Geht beim Schmelzen mit Kali in v-Oxyisophtalsäure über.

3. **p-Phtalsäure** (Terephtalsäure). *Bildung.* Entsteht ganz allgemein bei der Oxydation von p-Diderivaten des Benzols (mit 2 kohlenstoffhaltigen Seitenketten) durch Chromsäuregemisch; also aus p-Xylol (BEILSTEIN), Cymol, Cuminol (WARREN, H., MÜLLER, *A.* 121, 87), p-Toluylsäure (BEILSTEIN, YSSEL, *A.* 137, 308) u. s. w. Bei der Oxydation von Terpentinöl (CAILLOT, *J.* 1847/48, 728), Cajeputöl, Citronenöl, Thymen $C_{10}H_{16}$ (im Thymianöl) mit Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 132, 260). Beim Schmelzen von p-benzoësulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (REMSEN, *B.* 5, 379). Terephtalsäurenitril entsteht beim Destilliren von p-benzoldisulfonsaurem Kalium (GARRICK, *Z.* 0869, 551), p-chlorbenzolsulfonsaurem Kalium (NÖLTING, *B.* 8, 1113), p-brombenzolsulfonsaurem Kalium (IRELAN, *Z.* 1869, 164; BARTH, SENHOFER, *A.* 174, 242; LIMPRICHT, *A.* 180, 88) mit entwässertem Blutlaugensalz. — *Darstellung.* Man oxydirt p-Xylol oder Römisch-Kümmelöl mit Chromsäuremischung (BEILSTEIN, *A.* 133, 41). — Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Aether (Trennung der Terephtalsäure von einbasischen u. a. Säuren) und Chloroform. Sublimirt unzersetzt (ohne Anhydridbildung) und ohne vorher zu schmelzen. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Hydroterephtalsäure $C_8H_8O_4$ übergeführt. Liefert kein Anhydrid: aus terephtalsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Essigsäureanhydrid und Terephtalsäure (NOWASCHIN, *Ж.* 13, 141).

Durch Erhitzen von Terephtalsäure mit Isobutylalkohol fand MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 532), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine ungemein geringe ist und der Grenzwerth der Esterbildung nur sehr langsam erreicht wird. Die Terephtalsäure enthält also beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff. — Salze: BEILSTEIN, *A.* 133, 42. — $(NH_4)_2.C_8H_4O_4$. — $Ca.C_8H_4O_4 + 3H_2O$. Kleine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 6° in 1213,8 Thle. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Kleine Tafeln. 1 Thl. Salz löst sich in 355,4 Thln. Wasser von 5°. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag (CAILLOT).

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus Terephtalsäurechlorid und Holzgeist (WARREN, *A.* 121, 89). — Lange, flache Nadeln (charakteristisches Derivat). Schmelzp.: 140° (SCHWANERT, *A.* 132, 269). Sublimirt unzersetzt.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_4$. Lange Prismen. Schmelzp.: 44° (SCHWANERT). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Normalpropylester $C_{14}H_{18}O_4 = (C_3H_7)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodpropyl (BERGER, *B.* 10, 1742). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31°.

Isopropylester $C_{14}H_{18}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 55—56° (BERGER).

Normalbutylester $C_{16}H_{22}O_4 = (C_4H_9)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Normalbutylalkohol (BERGER). — Flüssig.

Isobutylester $C_{16}H_{22}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 52,5° (BERGER).

Der Ester des **Trimethylcarbinols** konnte nicht dargestellt werden (BERGER).

Isoamylester $C_{18}H_{26}O_4 = (C_5H_{11})_2.C_8H_4O_4$. Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (WARREN, MÜLLER).

Phenylester $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C_8H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 707). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (SCHREDER, *B.* 7, 107); Siedep.: 259° (BERGER, *B.* 10, 1743).

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (WARREN, MÜLLER). — Amorph, unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Nitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (WARREN, MÜLLER). Bei der Destillation von p-brombenzolsulfonsaurem Calcium mit Blutlaugensalz (s. o.). — Schmelzp.: 215° (LIMPRICHT, *A.* 180, 89); 222° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in kochendem Aether.

Terephtalsäurealdehyd $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylenchlorid p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit (1 Thl.) Bleinitrat und (20 Thln.) Wasser (GRIMAUX, *J.* 1876, 490). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 114—115°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 60 Thln. siedenden Wassers, wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von alkoholischem Cyankalium in eine amorphe, bei 170—174° schmelzende Substanz umgewandelt, wahrscheinlich eine polymere Verbindung. Chromsäuregemisch oxydirt zu Terephtalsäure.

Bromterephtalsäure $C_8H_5BrO_4 + H_2O = C_6H_3Br(CO_2H) + H_2O$. *Bildung.* Durch Oxydiren von Brom-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (FISCHLI, *B.* 12, 619). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 304—305°. Fast unlöslich in kaltem

Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in Oxyterephtalsäure, CO_2, Phenol und HBr. — Das **Kupfersalz** ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3BrO_4$. Weiße, unlösliche Flocken.

Methylester $C_{10}H_9BrO_4 = (CH_3)_2.C_8H_3BrO_4$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (FISCHLI). — Nädelchen. Schmelzp.: 42°. Siedet oberhalb 300°.

Chlorid $C_8H_3BrO_2.Cl_2$. Oel. Siedep.: 304,5—305,5° (cor.). Wird von Wasser langsam zersetzt (FISCHLI).

Amid $C_8H_3BrO_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (FISCHLI). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_4$ und einer anderen Säure, bei 20stündigem Kochen von 1 Thl. Dibromcymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit 6 Thln. Salpetersäure und 12 Thln. Wasser (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 904). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Wenig löslich in heißem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° noch $1H_2O$ zurückhalten.

Nitroterephtalsäure $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 2 Thle. Terephtalsäure in ein Gemisch von 15 Thln. entrötheter, rauchender Salpetersäure und 22,5 Thle. krystallisirter Pyroschwefelsäure ein, erwärmt bis zu völliger Lösung und fällt dann mit Wasser (BURKHARDT, *B.* 10, 145). — Blumenkohlartige Aggregate. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (WARREN, MÜLLER, *A.* 121, 90). Schmelzp.: 270° (B.). — Die Ester krystallisiren.

Amid $C_8H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln von Terephtalsäureamid mit rauchender Salpetersäure (WARREN, MÜLLER). — Prismen.

Amidoterephtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroterephtalsäure mit Zinn und Salzsäure (WARREN, MÜLLER; BURKHARDT). — Citronengelbe, dünne Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösungen in Wasser und Basen zeigen eine starke Fluorescenz. — Die Ester krystallisiren.

Dithioterephtalsäure $C_8H_6O_2S_2 = C_6H_4(CO.SH)_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Terephtalsäurephenylester mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Amorph, nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Terephtalsulfonsäure $C_8H_6SO_7 = C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (ASCHER, *A.* 161, 2) oder besser auf 250—260° SCHOOP, *B.* 14, 223). Bei der Oxydation von Sulfamin-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ mit 5procentiger Chamäleonlösung (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1434), von p-Toluylsulfonsäure oder p-Xylylsulfonsäure mit $KMnO_4$ (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 405, 413). — Hygroskopische Masse. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure regenerirt (A.). — Zweibasische Säure; die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Sie werden aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gelatinös gefällt.

Salze: SCHOOP; REMSEN, BURNEY. — $K.C_8H_5SO_7 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (REMSEN, HALL). — $K_3.C_8H_3SO_7 + H_2O$. Warzige Masse, sehr leicht löslich in Wasser (R., B.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2H_2O$. Pulver (S.). — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des zweibasischen Salzes in Salzsäure erhalten (R., B.). Krystalle. — $Ba.C_8H_4SO_7 + H_2O$. Wird durch Fällung erhalten (R., B.). Hält $1^1/_2H_2O$ und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich; unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem (R., B.). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Krusten.

Amid. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (SCHOOP). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Schwarzfärbung oberhalb 300°.

Nach REMSEN und BURNEY kommt dem „Amide" die Formel $C_8H_6N_2SO_4$ zu, und ist dasselbe ein Sulfinid $NH_2.CO.C_6H_3\left\langle{SO_2 \atop CO}\right\rangle NH$. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heißem.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. (s-)**Uvitinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylen $C_6(CH_3.H)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 295). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser (FINCK, *A.* 122, 184). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser), löst die ausgeschiedenen Säuren in Soda,

fällt die Lösung mit HCl und destillirt den Niederschlag mit Wasser, wobei Mesitylensäure überdestillirt und Uvitinsäure zurück bleibt (FITTIG, FURTENBACH). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 287—288°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Toluol. Erhitzt man aber das Calciumsalz mit $^1/_2$ Thl. $Ca(OH)_2$ bis zur Schmelzhitze des Bleies, so tritt Spaltung in CO_2 und m-Toluylsäure ein (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $K_2.C_9H_6O_4$. — $Ca.C_9H_6O_4 + H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Blumenkohlartige Massen; in Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}$ (bei 150°). Hellblauer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2.C_9H_6O_4$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Krystalle. Schmelzp.: 35°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Nitrouvitinsäuren $C_9H_7NO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Uvitinsäure entsehen zwei isomere Nitrouvitinsäuren, und zwar die α-Säure in größerer Menge (BÖTTINGER, *A.* 189, 171). — *Darstellung.* Man erwärmt 3—4 Tage lang 1 Thl. Uvitinsäure mit 5—6 Thln. eines Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, der Niederschlag erst mit wenig heißem Wasser digerirt und dann aus heißem Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst die weniger lösliche α-Säure aus.

1. α-Säure $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$. Drusen (aus concentrirten wässrigen Lösungen), Nadeln oder Prismen (aus verdünnten). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $K_2.C_9H_5NO_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

2. β-Säure $C_9H_7NO_6 + {}^1/_2H_2O$. Spitze Rhomboëder. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Schmelzp.: 249—250°.

Amidouvitinsäuren $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2$. 1. α-Säure. *Bildung.* Aus α-Nitrouvitinsäure mit Zinn und Salzsäure (BÖTTINGER). — *Darstellung*: BÖTTINGER, *B.* 13, 1934. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von salpetriger Säure in Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt.

2. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Nitrouvitinsäure und Zinnchlorür (BÖTTINGER). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt bei 255°. Wird von salpetriger Säure in eine Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt.

Uvitinsulfonsäure $C_9H_8SO_7 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 : SO_3H = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen von Sulfaminuvitinsäure mit conc. Salzsäure (JACOBSEN, *A.* 206, 185). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure. — Kleine, derbe, spießige Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxyuvitinsäure. — $K.C_9H_7SO_7 + 2H_2O$. Große Blätter oder rhombische Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_9H_5SO_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 3,23 Thle. Salz; in der Hitze etwas weniger.

Sulfaminuvitinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mesitylensulfonsäureamid, o-Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ (HALL, REMSEN, *Am.* 2, 136) oder p-Sulfaminmesitylensäure (JACOBSEN, *A.* 206, 180) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g Sulfaminmesitylensäure in K_2CO_3 und 1 l Wasser allmählich mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser, lässt 12 Stunden lang bei 50—60° stehen, erhitzt dann auf 100° und dampft die filtrirte Flüssigkeit auf $1^1/_2$ l ab. Dann säuert man mit HCl schwach an, filtrirt die gefällte Sulfaminmesitylensäure ab, entfernt den Rest dieser Säure durch Ausschütteln mit Aether und verdampft die Lösung bis zum Krystallbrei. Dieser wird mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure vermengt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt Sulfaminuvitinsäure auf, während die saure Flüssigkeit beim Eindampfen zunächst saures uvitinsulfonsaures Kalium und dann saures sulfamintrimesinsaures Kalium liefert (JACOBSEN). — Sulfaminuvitinsäure existirt nicht im freien Zustande. Aus den Salzen abgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid $C_9H_7NSO_5$ über, das aus Wasser in kleinen Prismen krystallisirt. Schmelzp.: 270—272° (cor.) (J.). Löslich in 20 Thln. siedendem Wassers, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$. Wird von kochender Natronlauge sehr wenig angegriffen, spaltet sich aber bei wiederholtem Abdampfen mit conc. Salzsäure in NH_3 und Uvitin-

sulfonsäure. — $K.C_9H_8NSO_6$. Vierseitige, lange Blätter oder feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser (J.). — $Ba.C_9H_7NSO_6$. Krümlige Masse, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Hält $3H_2O$ (H., R.).

2. (a-)**Xylidinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:CH_3 = 1:4:3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Pseudocumol a-$C_6H_3(CH_3)_3$, Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ oder p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit verd. Salpetersäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 276). — Wird aus den Lösungen ihrer Salze amorph gefällt; beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol scheidet sie sich in körnig-krystallinischen Warzen aus. Schmelzp.: 280—283°. Sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ (KRINOS, *B.* 10, 1494). — $Ca.C_9H_6O_4$ (bei 150°). Undeutliche Schuppen, in Wasser sehr leicht löslich. — Ba.Ā (bei 150°). Strahlig-krystallinische Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Vom Zinksalz lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 36 Thle., bei 100° — 0,735 Thle. und bei 130° — 0,5 Thle. (JACOBSEN, *B.* 10, 859).

3. β-**Xylidinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:CH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isoxylylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit Chamäleonlösung, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). Beim Schmelzen von α-toluoldisulfonsaurem Alkali mit Natriumformiat (?) (HAKANSSON, *B.* 5, 1088). — Mikroskopische Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 320—330°. Sublimirt in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht im kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid kein Anhydrid und beim Schmelzen mit Kali keinen fluorescirenden Körper. Liefert mit $H_2S_2O_7$ bei 160° eine Sulfonsäure, die von Salzsäure (bei 220°) in o-p-Homoisophtalsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt wird. — Das Barymsalz ist ein Gummi. — Mit (nicht überschüssigem) Zinksulfat giebt das Ammoniaksalz, nur beim Kochen, einen Niederschlag. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, flockiger Niederschlag. — Das Silbersalz ist in heifsem Wasser reichlich löslich und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen, harten Warzen.

4. **Isoxylidinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von γ-toluoldisulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (SENHOFER, *A.* 164, 134). — Mikroskopische Nadeln. Wird bei 310° weich, ist aber erst bei 315° völlig geschmolzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt in Nadeln. — $Ba.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — Das Ammoniaksalz wird durch Zinkvitriol flockig, amorph gefällt (a-Xylidinsäure wird durch $ZnSO_4$ nicht gefällt). — Ag_2.Ā. Flockiger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in siedendem Wasser.

5. **Toluylendicarbonsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril $C_7H_6(CN)_2$ dieser Säure entsteht leicht bei der Destillation von chlortoluolsulfonsaurem Kalium mit KCN (IRELAN, *Z.* 1869, 612). — Die Säure wird aus ihren Salzen in Flocken gefällt.
Das **Nitril** krystallisirt in langen Nadeln.

6. **Homoterephtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$, bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.C_3H_7$ mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746). — Pulver. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Benzol u. a. Lösungsmitteln. — $Ba.C_9H_6O_4 + 1^1/_2H_2O$. — Ag_2.Ā.

7. **Isuvitinsäure** $C_7H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phloroglucin, Essigsäure und Brenzweinsäure, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles vom Gummiguttharz mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. des gereinigten Gummiguttharzes mit 3 Thln. KOH bis der Schaum einzusinken beginnt und kleinblasig wird. Dann löst man in Wasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in Soda und entfernt durch Schütteln mit Aether das Phloroglucin. Die Sodalösung wird nun wieder mit H_2SO_4 angesäuert und die freien Säuren in Aether aufgenommen. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2SO_4, und verdunstet die Lösung zum Syrup. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt Isuvitinsäure aus. — Ziemlich dicke, kurze Säulen des rhombischen Systems. Schmelzp.: 160°. In Wasser nicht schwer löslich. — $Ca.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Kugelige Aggregate. — Ba.Ā. Schüppchen. — $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $CdCO_3$ erhalten. — Kurze Prismen. — $Ag_2.C_9H_6O_4$. Voluminöser Niederschlag.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. **Cumidinsäure** $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit verdünnter Salpetersäure (JANNASCH, *Z.* 1871, 33). — Lange Prismen

(aus Benzol + Alkohol). Sublimirt bei sehr hoher Temperatur in Tafeln, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in kochendem Wasser, kaum löslich in Aether und Benzol, löslich in siedendem Alkohol. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur in sehr viel Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Tafeln.

2. **p-Xylendicarbonsäure** $p-C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Kochen von Tolylenbromid $p-C_6H_4(CH_2Br)_2$ (durch Einleiten von Bromdampf in siedendes p-Xylol bereitet) (BIEDERMANN, *B.* 5, 703) oder Tolylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (KLIPPERT, *B.* 9, 1766) mit Alkohol und Cyankalium. — Lange, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 236° (B.), 244° (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: KLIPPERT. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Dünne Blättchen, in heifsem Wasser nicht viel mehr löslich als in kaltem. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Nadeln mit $3H_2O$ gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grünes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallpulver.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2.C_{10}H_8O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 56,5—57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (KLIPPERT).

Aethylester $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{10}H_8O_4$. Schmelzp.: 57,5—58° (K.).

Chlorid $C_{10}H_8O_2.Cl_2$. Nicht unzersetzt siedendes Oel (KLIPPERT).

Amid $C_{10}H_8O_2(NH_2)_2$. Kleine Blättchen und Nadeln. Schmilzt über 290°. Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (K.). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether. Wird von conc. HCl in Xylendicarbonsäure übergeführt; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst das Amid dieser Säure.

Dithioxylendicarbonamid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4(CH_2.CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Nitrils mit einer alkoholischen Lösung von $NH_4(HS)$ auf 100° (KLIPPERT). — Kleine, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—206°. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in NH_3, H_2S und Xylendicarbonsäure.

3. **o-Hydrozimmtcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Zimmtcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2204). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisirend.

Dibromhydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_8Br_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtcarbonsäure und Brom (GABRIEL, MICHAEL). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 212—213°.

4. **Benzylmalonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester. $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_7H_7Cl = NaCl + C_7H_7.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, *A.* 204, 174). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Zerfällt bei 180° in CO_2 und Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5).C_{10}H_8O_4$. Siedep.: 300°. Spec. Gew. = 1,077 bei 15° (CONRAD).

Benzylchlormalonsäure $C_{10}H_9ClO_4$. *Bildung.* Der Aethylester $C_7H_7.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht beim Versetzen von Natriumchlormalonsäureester $Na.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Benzylchlorid (CONRAD, *A.* 209, 243). — Flüssig. Siedet unter Entwickelung von HCl und CO_2 bei 305°. Spec. Gew. = 1,150 bei 19° (gegen Wasser von 15°). Zerfällt beim Behandeln mit Kali in Alkohol, Benzyltartronsäure $C_{10}H_{10}O_5$ und wenig Zimmtsäure.

Nitrosobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_5 = C_7H_7.C(NO)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entsehen wenn man Nitrosomalonsäureester nach einander mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid versetzt (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 215). — Die freie Säure krystallisirt in Blättchen. Sie schmilzt bei 120° unter Entwickelung von CO_2, HCN und Benzylalkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Blausäure und Benzylalkohol. $C_7H_7.C(NO)(CO_2H)_2 = 2CO_2 + CNH + C_7H_7(OH)$. — $K_2.C_{10}H_7NO_5 + H_2O$ (bei 100°). Prismen. Liefert bei 180° K_2CO_3, KCN, CO_2, HCN und Benzylalkohol. $K_2.C_{10}H_7NO_5 = K_2CO_3 + CNH + C_7H_8O + CO_2$.

5. **Phenylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Chlorstyrol mit KCN und Alkohol auf 200—220°. $C_6H_5.CH:CHCl + KCN + HCN = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CN + KCl$. Die Säure entsteht beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester (aus Phenylbromessigester und Natrium-

acetessigester bereitet) mit sehr conc. Kalilauge. $\frac{C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 3KHO =$ $C_{10}H_8O_4.K_2 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (RÜGHEIMER, *B.* 14, 428). Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6$ zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 873). Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 1693). Vgl. ferner Phenylfumarsäure $C_{10}H_8O_4$. — Kleine Warzen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 167° (S.). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$. — $Ca.C_{10}H_6O_4$. Wird durch Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ gefällt. Bleiben die Lösungen in der Kälte stehen, so scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ aus. Es ist fast unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$. Flocken, fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_6O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Schmelzp.: 45—50°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Soda in die Säure zurück verwandelt.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. **Methylbenzylmalonsäure** $(C_6H_5.CH_2).C(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid auf Benzylnatriummalonsäureester $C_7H_7.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ oder von Benzylchlorid auf Methylnatriummalonsäureester. $CH_3.C.Na(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 177). — Die freie Säure krystallisirt und schmilzt bei 135°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

Aethylester $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{11}H_{10}O_4$. Flüssig. Siedep.: 300°. Spec. Gew. = 1,064 bei 19° (gegen Wasser von 15°) (C., B.).

2. **Säure** $C_6H(CH_3)_3.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Durylbenzoyl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (ADOR, MEYER, *J.* 1879, 562). — Nadeln (aus Wasser). — $Ba.C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser fast unlöslich.

5. Säure $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$.

Gebromte Säure $C_{12}H_{13}BrO_4 = C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus höchst conc. Bromwasserstoffsäure und dem Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ der Säure $C_{12}H_{14}O_5$ (FITTIG, *B.* 14, 1825). — Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Wird von heifsem Wasser in CO_2, HBr und die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ zerlegt.

6. Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ s. Santonin.

7. Säuren $C_{22}H_{34}O_4$.

1. **Gurjunsäure.** *Vorkommen.* Im Gurjunbalsam (in England Wood-oil genannt), der in Ostindien und auf den Malaya-Inseln von Dipterocarpus-Arten gewonnen wird (WERNER, *J.* 1862, 461). — *Darstellung.* Man entfernt aus dem Balsam, durch Destillation mit Wasser, ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}$ und zieht den Rückstand mit Kali aus. — Krystallisirt aus Alkohol in krümligen Massen. Schmelzp.: 220°. Destillirt bei 260° unter Verlust des Krystallisationsvermögens. Löslich in Kali und NH_3. — Das Calcium- und Baryumsalz sind amorph. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4$. Flockiger Niederschlag.

2. **Metacopaivasäure** (identisch mit Gurjunsäure?). *Vorkommen.* Im Maracaïbo-(Copaiva-) Balsam (von Columbien) (STRAUSS, *A.* 148, 153). — *Darstellung.* Man erhitzt den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Kochen, hebt die alkalische Lösung ab, fällt sie mit NH_4Cl, filtrirt und fällt das ammoniakalische Filtrat mit HCl. Der Niederschlag wird getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. — Blätter. Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge und NH_3. Zerlegt kohlensaure Salze. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge. — $Cu.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Bläulichgrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_{24}H_{38}O_4$.

Chinovasäure. *Vorkommen.* In der Tormentillwurzel (REMBOLD, *A.* 145, 6). — *Bildung.* Chinovin zerfällt beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure (HLASIWETZ, *A.* 111, 184) oder leichter durch Behandeln mit Natriumamalgam in schwach alkoholischer Lösung (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537) in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan?). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$. — Wird aus alkalischen Lösungen gallertartig

gefällt; der Niederschlag wird, nach längerem Stehen, pulverig. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, wenig in Aether. Schwache Säure. — $K_2.C_{24}H_{36}O_4$ $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.C_{24}H_{36}O_4.3Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Fällung, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CuSO_4$. — $Ag_2.C_{24}H_{36}O_4$. Voluminöser Niederschlag; äufserst lichtempfindlich.

C. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Aldehydsäuren $C_8H_6O_4 = C_6H_3(OH)(CO_2H)(CHO)$. Gleichwie die Phenole, beim Behandeln mit Chloroform und Natronlauge, CO aufnehmen und in Aldehyd übergehen, ebenso vermögen auch die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sich in Aldehydsäuren umzuwandeln. $C_6H_4(OH).CO_2H + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3(OH)(COH).CO_2Na + 3NaCl + 3H_2O$. Auch hier tritt der Aldehydrest CHO in die p- und o-Stellung zum Phenolhydroxyl.

Die Aldehydsäuren sind fest, verbinden sich mit Alkalidisulfiten und werden durch Oxydationsmittel (am besten durch Schmelzen mit Kali) in die zugehörigen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ übergeführt. Mit Eisenchlorid geben sie eine Färbung.

1. (v-)m-**Aldehydosalicylsäure** $C_8H_6O_4 + H_2O$(CO_2H:OH:CHO = 1:2:3). *Bildung.* Entsteht, neben der (a-)m-Aldehydosalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit $CHCl_3$ und Natron (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1268). — *Darstellung.* 30 g Salicylsäure werden in 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,35) und 5—10 g Chloroform zum lebhaften Sieden erhitzt. Ist das Chloroform gelöst, so lässt man langsam neue Mengen $CHCl_3$ und später auch abwechselnd Natronlauge nachfliefsen, so dass in 4—5 Stunden 150 ccm Natronlauge und 45—46 g $CHCl_3$ verbraucht werden. Dann wird mit HCl neutralisirt und die filtrirte Lösung, nach starkem Ansäuern durch HCl, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge concentrirt man etwas und schüttelt sie dann mit 80—100 ccm Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,35) und 40—50 ccm Wasser. Die wässrige Schicht wird abgehoben und (auf je 100 ccm der angewandten Disulfitlösung) mit 40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Dadurch wird die a-Aldehydsäure gefällt; man filtrirt die Lösung, sobald sie auf 60° erkaltet ist. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in mäfsig verdünntem Ammoniak, fällt mit $CuSO_4$, giebt NH_3 hinzu, bis sich ein Theil des Niederschlages mit blauer Farbe löst und erhitzt zum Sieden. Alle v-Säure wird jetzt gefällt und aus dem Filtrate vom Kupferniederschlage kann noch a-Säure gewonnen werden (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1563). — Wendet man von Anfang an viel überschüssiges Chloroform und Natron an, so entsteht zugleich Salicylaldehyd, der sich durch Destillation mit Wasser, von den Aldehydsäuren trennen lässt. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Löslich in 15—16 Thln. Wasser bei 100° und in 1500—1600 Thln. bei 23—25°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Liefert beim Glühen mit Kalk Salicylaldehyd. Geht beim Schmelzen mit Kali in v-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ über. Löst sich, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge von basischen Salzen ($Ca.C_8H_4O_4$). — Das Kupfersalz ist ein gelatinöser, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt beim Kochen ein körniges, hellblaues, in NH_3 unlösliches Salz $Cu.C_8H_4O_4$ (bei 100°) aus (Unterschied der v-Aldehydosäure von der a-Säure).

2. (α-)m-**Aldehydosalicylsäure** (CO_2H : OH : CHO = 1 : 2 : 5). *Bildung* und *Darstellung* siehe (v-)m-Aldehydosalicylsäure. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 248—249°. Löslich in 145—150 Thln. Wasser bei 100° und in 2600—2700 Thln. bei 25°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Löst sich in Natronlauge farblos auf. Giebt beim Glühen mit Kalk p-Oxybenzoëaldehyd. Geht beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge von basischen Salzen. — Das Kupfersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist in Wasser leicht löslich.

3. p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure (CO_2H : OH : CHO = 1:3:4). *Bildung.* Entsteht, neben o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure, bei fünfstündigem Kochen von 28 g m-Oxybenzoësäure mit 150 ccm (30 procentiger) Natronlauge und 35 g $CHCl_3$ (TIEMANN, LANDSHOFF, *B.* 12, 1334). — *Darstellung.* Nach dem Abdestilliren des freien Chloroforms säuert man die Lösung mit HCl an und filtrirt die gefällte p-Säure ab. Die gelöst gebliebene o-Säure wird durch Aether ausgezogen. Zur Reinigung löst man die gefällte p-Säure in Aether, schüttelt die Lösung mit $NaHSO_3$ und zerlegt die Sulfitlösung mit H_2SO_4. — Nadeln. Schmelzp.: 234°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist tief gelb

gefärbt. Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxyterephtalsäure über. Das neutrale Calcium- und Baryumsalz $[Ca(C_8H_5O_4)_2]$ sind in Wasser leicht löslich; mit $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ und überschüssigem Ammoniak entstehen aber Niederschläge von basischen Salzen $[Ca.C_8H_4O_4]$. — $Ag.C_8H_5O_4$. Kann aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

4. (a-)o-**Aldehydo-m-Oxybenzoësäure** ($CO_2H : OH : CHO = 1 : 3 : 6$). *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure. — Syrup, in Wasser leicht löslich. Viel unbeständiger als die p-Säure. Reducirt rasch FEHLING'sche Lösung (die p-Säure wirkt nur sehr langsam ein). Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxyphtalsäure (?). — Das Silbersalz ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als jenes der p-Säure und zersetzt sich auch viel schneller beim Erhitzen.

5. **m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure** ($CO_2H : CHO : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben etwas p-Oxybenzoëaldehyd, beim Kochen von p-Oxybenzoësäure mit $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1274). — *Darstellung.* Wie bei (v-)m-Aldehydosalicylsäure. — Dünne, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 243—244°. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Wenig löslich in $CHCl_3$ und in kaltem Wasser, mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Geht beim Schmelzen mit Kali in (a-)Oxyisophtalsäure über. — Das neutrale Calciumsalz $Ca(C_8H_5O_4)_2$ ist in Wasser schwer löslich und giebt beim Glühen mit Kalk Salicylaldehyd. Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist leicht löslich in Wasser.

2. **Oxyacetophenoncarbonsäure** $C_9H_8O_4$. Die **Phenyläthersäure** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ entsteht beim Kochen von Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$ (s. Diketone) mit Kalilauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Nadeln. Schmelzp.: 110—110,5°. Die geschmolzene Säure erstarrt sehr langsam. — $Ag.C_{15}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag.

3. **Hyocholsäure** $C_{25}H_{40}O_4$ — s. S. 630.

4. **Chenocholsäure** $C_{27}H_{44}O_4$ — s. S. 631.

CXXIV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. **Parellsäure** $C_9H_6O_4$. *Bildung.* In der Flechte Lecanora Parella (?). Wird zuweilen bei der Darstellung von Lecanorsäure aus dieser Flechte erhalten (SCHUNCK, *A.* 54, 274). Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt der Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ (S. 1527). — *Darstellung.* Um Parellsäure von Lecanorsäure zu trennen, behandelt man das Gemisch beider Säuren mit Baryt, wobei die Parellsäure ein unlösliches Salz bildet. Oder man kocht anhaltend beide Säuren mit Alkohol, verdampft zur Trockne, zieht aus dem Rückstande durch kochendes Wasser Lecanorsäureester aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gallertartig gefällt. Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, bei raschem Verdampfen, in Nadeln mit $1H_2O$. Bei langsamem Verdunsten werden kleine Krystalle mit $2H_2O$ erhalten. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Zerlegt Carbonate, löst sich aber in NH_3 schwieriger als in Kali.

2. **Säuren** $C_{10}H_8O_4$.

1. o-**Zimmtcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Benzhydrylessigcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ geht beim Abdampfen mit Kalilauge in die isomere Zimmtcarbonsäure über; die Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure verlieren bei starkem Trocknen Wasser und wandeln sich in zimmtcarbonsaure Salze um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 173—175° und wandelt sich zugleich in das isomere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure um; die erstarrte Säure zeigt daher, bei erneutem Erhitzen, den Schmelzpunkt (150—151°) dieses Anhydrids. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom und Wasserstoff auf. — $Pb.C_{10}H_6O_4$. Pulverig-krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Schleimige Fällung (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558).

2. **Phenylfumarsäure** $C_6H_5.C_2H(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von β-Bromzimmtsäureäthylester mit KCN und absolutem Alkohol,

im Rohr, auf 150° (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 186). Ist wahrscheinlich Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (s. S. 1551). — Pulverige Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem. — $Ba.C_{10}H_6O_4$. Schuppige Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

3. **Benzylidenacetessigsäure** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$. Der **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_{10}H_6O_4$. entsteht beim Sättigen eines Gemenges von Bittermandelöl und Malonsäureester mit Salzsäuregas (CLAISEN, *B.* 14, 348). — Der Ester ist flüssig und siedet bei 190—193° (bei 17 mm).

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_4$. .

1. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ $(CH:OH:OH = 1:3:4)$. **Piperinsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_5H_5O_2$. *Bildung.* Piperin zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (STRECKER, *A.* 105, 319). — *Darstellung.* 1 Thl. Piperin wird mit 1 Thl. KOH und 5 Thln. gewöhnlichem Alkohol 24 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Alkohol, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser um und zerlegt ihn durch Auflösen in 50 Thln. siedenden Wassers und Erhitzen mit etwas überschüssiger Salzsäure (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 28). — Gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°, die erstarrte Substanz schmilzt bei abermaligem Erhitzen constant bei 212—213° (F., M.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in feinen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol (F., M.), in 275 Thln. kaltem absolutem Alkohol (B., K.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt zu CO_2 und Wasser; beim Erwärmen von piperinsaurem Kalium mit Chamäleonlösung entsteht aber Piperonal (Methylenprotokatechualdehyd) $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure (STRECKER, *A.* 118, 280). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ über. Die in CS_2 gelöste Piperinsäure nimmt 4 At. (trockenes) Brom auf. Versetzt man, in Wasser vertheilte, Piperinsäure mit einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) Brom und giebt sofort Sodalösung hinzu, so fällt das Salz der Tetrabromoxypiperhydronsäure $Na.C_{12}H_9Br_4O_5$ aus. — $NH_4.C_{12}H_9O_4$. Schuppen (BABO, KELLER). — Das Natriumsalz ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — K.Ā. Schuppen (B., K.). Warzig gruppirte Prismen (FITTIG, MIELCK). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag, löslich in 5000 Thln. kaltem Wasser (B., K.), etwas löslicher in siedendem Wasser (FOSTER, *A.* 124, 116). — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus piperinsaurem Kalium mit Aethyljodid und Alkohol (B., K.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (FITTIG, MIELEK).

2. **Benzoylacetessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3.CO.CH(C_7H_5O).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen einer Lösung von Natriumacetessigester $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5$ in Aether oder Benzol mit Benzoylchlorid (BONNÉ. *A.* 187, 1). — Dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,14 bei 21,5° gegen Wasser von 17,5°. Zerfällt bei der Destillation in CO, CO_2, Benzoësäure, Benzoësäureäthylester u. a. Produkte. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Wasser in Benzoësäure, Essigsäure, CO_2, Alkohol und Methylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_5$ zerlegt.

CXXV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{C(CH.CO_2H)}_{CO}\rangle O$ (?).

Bildung. Durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 39). — *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumacetat, dann destillirt man ²/₃ des angewandten Essigsäureanhydrids ab und versetzt den Rückstand sofort mit 4—6 Vol. Eisessig. Man filtrirt, vor dem völligen Erkalten, und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Nitrobenzol um (G., M., *B.* 10, 1552). — Breite Nadeln (aus Nitrobenzol), gekrümmte Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 243—246°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol oder kaltem Benzol. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure. Löst sich leicht und unzersetzt in nicht zu viel kalter

Natronlauge; wendet man aber überschüssiges Alkali an, so entsteht Benzoylessig-o-Carbonsäure $C_{10}H_8O_5$. Zerfällt, mit Wasser auf 200° erhitzt, in CO_2 und Acetylbenzoësäure. $C_{10}H_6O_4 + H_2O = CO_2 + C_9H_8O_3$. Mit trocknem Brom entsteht Bromphtalylessigsäure, mit feuchtem Brom Tribromacetylbenzoësäure, ebenso mit feuchtem Chlor Trichloracetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit viel conc. Schwefelsäure auf 100° wird Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ gebildet. Mit Natriumamalgam entsteht zunächst das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Säure $C_{10}H_{10}O_5$. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. *Darstellung.* Durch Lösen von Phtalylessigsäure in einer unzureichenden Menge NH_3 und Fällen mit $AgNO_3$ (G., M., *B.* 10, 1556). — Schleimiger, bald pulverig werdender Niederschlag.

Amid $C_{10}H_7NO_3 = C_8H_4.C_2O_2.CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Phtalylessigsäure, durch HCl, als Gallerte gefällt. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol (G., M., *B.* 10, 1556).

Bromphtalylessigsäure $C_{10}H_5BrO_4 = C_8H_4.C_2O_2.CBr.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Phtalylessigsäure mit $1^3/_4$ Thl. trocknem Brom und 10 Thln. $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° (Gabriel, Michael, *B.* 10, 2200). — Lange, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 232—235°. Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkalien oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, unter Abgabe von HBr.

2. Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4 = C_8H_4.C_2O_2.CH.CH_2.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C = CH.CH_2.\\ CO > O\end{matrix}\right.$ CO_2H (?). *Darstellung.* Man kocht $^3/_4$ Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Propionsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumpropionat und krystallisirt das Produkt erst aus 10procentiger Essigsäure und dann aus Alkohol um (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1013). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245—248°. Geht durch Lösen in kalter Natronlauge in Benzoylpropioncarbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ über; zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Alkali in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure $C_2H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° tritt Reduktion zu o-Propylbenzoësäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ ein; mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ der Säure $C_{11}H_{12}O_5$. — $Ag.C_{11}H_7O_4$. Feinpulveriger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_9NO_3 = C_{11}H_7O_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösung von Phtalylpropionsäure in überschüssigem Ammoniak mit HCl. — Blättchen. Schmelzp.: 193—195°.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalylpropionsäure mit Vitriolöl auf 100°. $2C_{11}H_8O_4 = C_{20}H_{14}O_3 + 2CO_2 + H_2O$ (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1680). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—237°. Unlöslich in Säuren und wässrigen Alkalien.

3. Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. *Vorkommen.* Im Guajakharz. — *Darstellung.* Man kocht $^1/_2$ Stunde lang 1 Thl. Harz mit $^1/_2$ Thl. zu Milch gelöschtem Kalk, filtrirt und zieht den Niederschlag mit kochendem Alkohol aus. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in warmer Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) gelöst. Das auskrystallisirte Natriumsalz presst man ab, krystallisirt es aus natronhaltigem Wasser um und zerlegt es durch HCl. Die freie Säure krystallisirt man aus conc. Essigsäure um (Hlasiwetz, *A.* 119, 267; vrgl. *A.* 112, 183). — Nadeln (aus Essigsäure); wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, oder aus der alkalischen Lösung durch HCl, als weiches Harz gefällt. Schmilzt bei 75—80° (H.) und verliert dabei 1 Mol. H_2O (Hadelich, *J.* 1862, 466). Löslich in weniger als 2 Thln. Alkohol oder Aether; löslich in verdünnter Kalilauge, aber unlöslich in NH_3. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend (Hadelich); sie giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, aber auf Zusatz von Chlorwasser weder eine blaue, noch eine grüne Färbung. Die mit Wasser zu einer Milch verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure nicht gebläut. Liefert bei der trocknen Destillation Gujakol $C_7H_8O_2$ (Brenzkatechinmethyläther) und Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet.

Salze: Hlasiwetz, *A.* 119, 271. — $Na_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Blättchen, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung erhalten. — Aus der Lösung des Salzes in kochendem wässrigen Alkohol krystallisirt das Salz $Na.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ in Blättchen. — $K_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Feine Schuppen; geht beim Kochen mit verdünntem Alkohol in das saure Salz $K.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ über. — $Ba.C_{20}H_{24}O_4$ (bei 160°). Amorpher, pulveriger Niederschlag. — $Pb_2.C_{20}H_{22}O_4$ (Hadelich). Amorpher Niederschlag.

Tetrabromguajakharzsäure $C_{20}H_{22}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Guajakharzsäure in CS_2 (Hlasiwetz, *A.* 119, 275). — Kurze Nädelchen (aus Alkohol).

Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. *Darstellung.* Man destillirt sehr langsam Guajakharzsäure

(HLASIWETZ, *A.* 119, 277; vrgl. PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 404; EBERMAYER, *J.* 1854, 612). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung grün und zuletzt dunkelblau; dieselbe Blaufärbung tritt auch in der Kälte ein, wenn man zur schwefelsauren Lösung etwas Braunstein zusetzt (HLASIWETZ, *A.* 119, 279). Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Basen.

Salze: HLASIWETZ, *A.* 119, 278. — $Na.C_{19}H_{21}O_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.C_{19}H_{21}O_3 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Pyroguajacin in kochender Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Färbt sich bei 100° grünlich und dann schmutzigblaugrün.

4. Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ — s. Bestandtheile der Ditarinde (indifferente Stoffe).

5. Elemisäure $C_{35}H_{56}O_4$. Bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Amyrins zurück (BURI, *J.* 1878, 983). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Linksdrehend. — $K.C_{35}H_{55}O_4 + 18H_2O$. — Ag.Ā.

CXXVI. Säuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Säuren $C_{12}H_8O_4$.

1. **α-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. α-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit $1^1/_2$ Thln. KCN. Das gebildete Nitril zerlegt man durch Kochen mit Kali und Fuselöl (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, amorph gefällt; krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmilzt hoch über 300° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, etwas mehr in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit $Ca(OH)_2$ in CO_2 und Naphtalin. Die Salze sind meist wenig löslich. — $Ca.C_{12}H_6O_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gelatinös heraus. — Ag_2.Ā. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267—268°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Sublimirt leicht (EBERT, MERZ).

2. **β-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit KCN (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Gleicht sehr der α-Naphtalindicarbonsäure. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in siedendem Benzol oder Eisessig. Die Salze sind weniger löslich als die entsprechenden Salze der α-Säure. — $K_2.C_{10}H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.Ā + $3^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, nahezu unlöslich in Wasser. — Ag_2.Ā. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 296—297°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol (EBERT, MERZ).

3. **γ-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht durch Destillation von bromnaphtalinsulfonsaurem Alkali (gebildet durch Lösen von $C_{10}H_7Br$ in H_2SO_4) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 309). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner; sehr leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange dünne Nadeln. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in Alkohol und Aether (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS).

4. **δ-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation eines Alkalisalzes der einfach gebromten α-Naphtalinsulfonsäure mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** $C_{10}H_6(CN)_2$ bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 236°; löst sich leicht in Alkohol.

5. **ε-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von brom-β-naphtalinsulfonsaurem Alkali (aus β-$C_{10}H_7.SO_3H$ und Brom) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** bildet kleine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

6. **Naphtalsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, DORP, *A.* 172, 266). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde je 5 g Acenaphten mit 30 g $K_2Cr_2O_7$, 45 g H_2SO_4 und 150 g H_2O. Die unlöslich abgeschiedene Naphtalsäure kocht man mit Alkohol aus und sublimirt das Ungelöste. — Wird aus den Salzen durch Säuren in feinen Nadeln gefällt. Fast unlöslich in Wasser, wenig

löslich in Aether, leicht in schwach erwärmten Alkohol. Geht bei 140—150°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_{12}H_6O_3$ über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Naphtalin. — $(NH_4)_2.C_{12}H_6O_4 + C_2H_6O$. Fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Naphtalsäure mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen nieder. Scheidet beim Kochen mit Wasser erst Naphtalsäureanhydrid und einen stickstoffhaltigen, bei 245° schmelzenden, krystallisirten Körper aus und liefert endlich Naphtalimid. — $Na_2.\bar{A}$ (Im Vacuum getrocknet). Pulver. — $K_2.\bar{A} + C_2H_6O$. Wird durch Fällen einer kalischen Lösung der Säure mit Alkohol in Blättchen erhalten. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Kaliumsalzes und $BaCl_2$ in Blättchen nieder. — $Al_2(C_{12}H_6O_4)_3 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, wird beim Kochen krystallinisch.

Methylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_6O_4.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Prismen. Schmelzp.: 102—103° (BEHR, DORP).

Anhydrid $C_{12}H_6O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266° (B., D.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Sehr beständig: verändert sich nicht beim Kochen mit Brom oder mit rauchender Salpetersäure. Wird von Alkalien sofort in Naphtalsäure übergeführt.

Naphtalimid $C_{12}H_7NO_2 = C_{12}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit conc. Ammoniak (BEHR, DORP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt und destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heißem Alkohol und noch schwerer in Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in warmer, verdünnter Kalilauge. — $Ag_2.C_{24}H_{15}N_3O_4$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Naphtalimid in alkoholischem Ammoniak mit alkoholischer Silberlösung. $2C_{12}H_7NO_2 + Ag_2O + NH_3 = C_{24}H_{15}Ag_2N_3O_4 + H_2O$. — Krystallinischer Niederschlag; leicht zersetzlich.

Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4 = C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bromacenaphten $C_{12}H_9Br$ mit Chromsäuregemisch (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 210°. Geht leicht in das Anhydrid über.

Imid $C_{10}H_5Br(CO)_2.NH$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit Ammoniak. — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 265° (BLUMENTHAL).

2. **Dioxyphenylbenzoësäure** $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.C_6H_3(OH).CO_2H(OH—CO_2H : OH = 4—2^1 : 4^1)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketondisulfonsäure $CO.(C_6H_3.SO_3H)_2$ mit Aetzkali (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$. Giebt mit Chlorkalk eine grüne Färbung und mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag.

CXXVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. **Diphenyldicarbonsäure** $C_{12}H_8(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Ditolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Essigsäure (DÖBNER, *B.* 9, 272). Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von diphenyldisulfonsaurem Alkali (durch Auflösen von Diphenyl in Schwefelsäure bereitet) mit Cyankalium (DÖBNER, *A.* 172, 116). Das gebildete Nitril wird mit conc. Salzsäure auf 180° erhitzt. — Amorphes Pulver. Schmilzt und sublimirt nicht, zersetzt sich erst in sehr hoher Temperatur. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenyl. — Die Salze sind fast sämmtlich unlöslich. — $Ca.C_{14}H_8O_4$. Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4.(C_2H_5)_2$. Wird durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten (D., *A.* 172, 121). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Nitril $C_{12}H_8(CN)_2$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (D., *A.* 172, 116). Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. Wird von alkoholischem Kali nur sehr langsam verseift; dabei scheidet sich zunächst unlösliches **Amid** $C_{12}H_8(CO.NH_2)_2$ ab.

2. **Diphensäure** $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\C_6H_4.CO_2H.\end{matrix}$ = [two benzene rings joined, each bearing CO_2H]. *Bildung.* Bei der

Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$, resp. Phenanthrenchinon, mit Chromsäuregemisch (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 367). Bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit starker, alkoholischer Kalilauge (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 50). — *Darstellung.* Man trägt Phenanthrenchinon in ein Gemisch von 60 g $K_2Cr_2O_7$, 90 g H_2SO_4 und 150 g Wasser ein und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Siedepunkte. Die gebildete Säure wird dem Niederschlage durch Soda entzogen und dann aus der Sodalösung durch HCl gefällt (FITTIG, OSTERMAYER; HUMMEL, *A.* 193, 116). — Blättchen (aus heißem Wasser); bei langsamer Abkühlung werden (monokline) Säulen (BODEWIG, HOWE, *J.* 1879, 727) erhalten. Schmelzp.: 228—229° (SCHULTZ, *A.* 203, 97). Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$; beim Glühen mit gelöschtem Kalk oder mit Natronkalk tritt aber glatte Spaltung in CO_2 und Diphenyl $C_{12}H_{10}$ ein (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Auch beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenyl gebildet. Salpetersäure und $KMnO_4$ wirken kaum ein. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Diphensäure zu CO_2 und Wasser oxydirt (HUMMEL). Wasserentziehende Mittel (Chlorphosphor, Vitriolöl, Essigsäureanhydrid) erzeugen das Anhydrid.

Salze: FITTIG, OSTERMAYER. — $Mg.C_{14}H_8O_4 + 4H_2O$. Blätterige Krystalle. — $Ca.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Undeutliche Krystalle. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. In Wasser leicht löslich, aber schwerer als das Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

Methylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (SCHULTZ, *A.* 203, 98). — Große, monokline Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 73,5°. Destillirt unzersetzt.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (HUMMEL). — Würfel. Schmelzp.: 42°.

Anhydrid $C_{14}H_8O_3 = (C_6H_4.CO)_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326), Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884), PCl_5 oder H_2SO_4 (GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1302) auf Diphensäure. — *Darstellung.* Man rührt Diphensäure mit Vitriolöl zum dicken Brei an, erhitzt auf 120° und gießt dann die Masse in Wasser (GRÄBE, MENSCHING). — Krystallisirt unzersetzt (aus Alkohol) in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 213° (ANSCHÜTZ), 220° (GRAEBE, MENSCHING). Unlöslich in Wasser und verändert sich nicht bei längerem Kochen damit. Löst sich leicht in Alkalien, unter Bildung von Diphensäuresalz. Destillirt nicht unzersetzt; zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Diphenylenketon.

Chlorid $C_{28}H_{16}Cl_2O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln des Anhydrids mit PCl_5 (GRAEBE, MENSCHING). $2C_{14}H_8O_3 + PCl_5 = C_{28}H_{16}Cl_2O_5 + POCl_3$ — Gelbliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128°. Liefert mit Alkalien wieder Diphensäure. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol entsteht ein chlorfreier, in Blättchen krystallisirender Körper, der bei 96—97° schmilzt und sich nicht in Alkalicarbonaten löst.

Diphensäurephtaleïn $C_{26}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.C(C_6H_4.OH)_2 \\ \cdot \quad \searrow \\ C_6H_4.CO—O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit Phenol und $SnCl_4$ (GRAEBE, MENSCHING). — Krystallinischer, röthlicher Körper. Löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe.

Dibromdiphensäure $C_{14}H_8Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Oxydiren von Dibromphenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (OSTERMAYER, *B.* 7, 1091). — Kleine, drüsenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 295—296°. Aeußerst schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt stark und anhaltend bitter. — Das Calcium- und Baryumsalz krystallisiren in feinen Blättchen und lösen sich schwer in Wasser und Alkohol.

Dijoddiphensäure $C_{14}H_8J_2O_4 = (C_6H_3J.CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Diamidodiphensäure mit salpetriger Säure und dann mit HJ (SCHULTZ, *A.* 196, 21). — Flocken. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Aether. — Die Salze sind amorph. Das unlösliche Silbersalz bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf.

Dinitrodiphensäuren $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$. 1. α-Säure $C_{14}H_8N_2O_8 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon (STRUVE, *B.* 10, 75). Entsteht, neben der β-Säure, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphensäure mit 4 Thln. rauchender Salpetersäure (HUMMEL, *A.* 193, 131). Zur Reinigung wird die Säure an Baryt gebunden und das Baryumsalz durch HCl zerlegt. — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 150—160° und schmilzt dann bei 248—249° (HUMMEL), 253° (SCHULTZ, *A.* 196, 26). Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in

Alkohol. — $Ba.C_{14}H_6(NO_2)_2O_4 + 6H_2O$. Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Methylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4.(CH_3)_2$. Kleine, gelbe, monokline Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol (SCHULTZ).

2. *β*-Säure. *Bildung.* Entsteht beim Oxydiren von rohem Dinitrophenanthrenchinon und beim Nitriren von Diphensäure (SCHULTZ, *A.* 203, 105). — *Darstellung.* Man stellt Dinitrophenanthrenchinon dar und kocht dasselbe mit Alkohol und schliefslich mit Eisessig aus, um *β*-Dinitrophenanthrenchinon auszuziehen. Die alkoholischen und essigsauren Filtrate werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Chromsäuregemisch gekocht. Die erhaltene Säure bindet man an Baryt und scheidet dadurch zunächst schwer lösliches *α*-dinitrodiphensaures Baryum ab. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 297°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der *α*-Säure. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, blassgelbe, trikline Prismen.

Methylester $C_{16}H_{12}N_2O_7 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4.(CH_3)_2$. Blassgelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol.

Diamidodiphensäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} NH_2.C_6H_3.CO_2H \\ NH_2.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$. 1. o-Säure. *Bildung.* Beim Kochen der isomeren o-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1612). — Wird aus der ammoniakalischen Lösung, durch Essigsäure, als zeisiggrüner, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt. Wenig löslich in Alkohol und Aether bei Siedehitze. — Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

2. *α*- oder m-Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4 + {}^1/_2H_2O = NH_2 \langle C_6H_3(CO_2H) \rangle — \langle C_6H_3(CO_2H) \rangle NH_2$.

Bildung. Bei der Reduktion von *α*-Dinitrodiphensäure mit Zinn- und Salzsäure (STRUVE, *B.* 10, 76; SCHULTZ, *A.* 196, 26). Beim Kochen von m-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure oder von m-Azobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1609; SCHULTZ). — Pulver oder kurze Nadeln. Kaum löslich in Aether, schwer in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit CaO oder BaO in CO_2, Benzidin und Diamidofluoren, während beim Glühen des Baryumsalzes mit BaO fast nur Benzidin entsteht. Beim Glühen der Säure mit Natronkalk wird nur Diamidofluoren erhalten. Zersetzt sich bei 170° unter theilweiser Schmelzung und Bildung einer amorphen, unlöslichen Amidosäure, die beim Glühen mit Kalk nur Diamidofluoren liefert (SCHULTZ). Erwärmt man eine Lösung der *α*-Diamidodiphensäure in Vitriolöl mit einer Spur rauchender Salpetersäure, so färbt sich die Lösung braun, hierauf intensiv grün, dann wieder braun und schliefslich gelb (empfindliche Reaktion) (SCHULTZ). Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; wandelt sich bald in kleine Blättchen um (GRIESS). — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl$. Säulen. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Warzen oder rhombische Tafeln und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GRIESS).

3. **Isodiphensäure** $\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix} = (CO_2H)C_6H_4—C_6H_4(CO_2H)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Aetzkali (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 155; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 9). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2, Diphenylenketon und sehr wenig Diphenyl. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu Isophtalsäure oxydirt. — $Ca.C_{14}H_8O_4 + 2H_2O$. Krusten; das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur äufserst schwer wieder in Wasser (F., G.). — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen leicht löslich in Wasser. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur langsam wieder auf (F., G.). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser (G.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung der Säure in Holzgeist mit dem gleichen Volumen Vitriolöl (FITTIG, LIEPMANN). — Kleine, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4.(C_2H_5)_2$. Dicke Flüssigkeit (F., L.).

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. **Benzylisophtalsäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oder von Benzhydrylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* 9, 1765). — Krystallpulver. Schmelzp.: 242—243°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. — Ca.Ā + H_2O. — Ba.Ā. Krystallpulver, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Aethylester $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_{10}O_4$. Dickes Oel.

2. **Benzylterephtalsäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — Ba.Ā. Pulver, löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. **Einfachgebromte Säure** $C_{15}H_{11}BrO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2Br(CH_3).OH$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 6 Thln. Brom in 6 Thln. Eisessig in die Lösung von 1 Thl. o-Kresolphtaleïn (s. Säure $C_{22}H_{20}O_5$) in 10 Thln. Alkohol und mehrtägiges Stehen der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Aether gewaschen, dann in heifsem Alkohol gelöst und zur Lösung heifses Wasser gesetzt (FRAUDE, *A.* 202, 159). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 228°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 150° ein Anthrachinonderivat. — $Ba.C_{15}H_9BrO_4$ (bei 115°). Kleine, gelbe Krystalle.

Chlorid $C_{15}H_{10}BrO_3Cl = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl(CH_3)$. Beim Erhitzen der Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$ mit PCl_5 entsteht das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_{15}H_9BrO_2Cl_2$, das mit Wasser in HCl und das Chlorid (Säure) $C_{15}H_{10}BrO_3Cl$ zerfällt. Dieses krystallisirt aus Eisessig in kleinen Krystallen, schmilzt bei 208—210° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. **Dibenzyldicarbonsäuren.** a. *α*-Säure $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Cyankalium (FRANCHIMONT, *B.* 5, 1048). Beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, in stark verdünnter, alkalischer Lösung (REIMER, *B.* 14, 1802). — Dicke Prismen (aus Wasser), feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), grofse rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich fest und schmilzt wieder bei 220° (Anhydridbildung). Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in *β*-Dibenzyldicarbonsäure um. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Dibenzyl und Stilben. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen, mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure, die aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. — Die Alkalisalze der *α*-Dibenzyldicarbonsäure sind wenig löslich in kaltem Wasser. Das Ca-, Ba- und Zn-Salz sind in Wasser wenig lösliche, krystallinische Niederschläge, die sich ziemlich leicht und unzersetzt in kochender, verdünnter Essigsäure lösen.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4.(C_2H_5)_2$. Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol (REIMER).

Aethylestersäure $C_{18}H_{18}O_4 = (C_2H_5).C_{16}H_{13}O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (FRANCHIMONT). — Krystalle. Schmelzp.: 140°.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. Entsteht sowohl beim Schmelzen der *α*- wie der *β*-Dibenzyldicarbonsäure (REIMER). — Amorphe, gelbliche, tiefgrün fluorescirende Masse. Löst sich leicht in $CHCl_3$ und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Verbindet sich mit Wasser langsam zu Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibenzyldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (REIMER). — Amorphe, spröde Masse. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1 H_2O$. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrobenzoësäure und eine zweite in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Säure.

b. *β*-Dibenzyldicarbonsäure $\begin{matrix}C_6H_5.C(CO_2H)_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben der *α*-Säure, durch Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam. Lässt sich von der *α*-Säure trennen durch Darstellung der Baryumsalze (REIMER). Die *α*-Säure

wandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in die β-Säure um. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. Wandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 200° in die α-Säure um. Beim Schmelzen der β-Säure entsteht das Anhydrid der α-Säure. Verhält sich gegen Oxydationsmittel wie die α-Säure; liefert mit CrO_3 und Essigsäure nur Benzoësäure. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Dibenzyl und Stilben. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen CO_2 und Dibenzyldicarbonid. — Das Ammonium-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4.(C_2H_5)_2$. Kleine, glanzlose Nadeln. Schmelzp.: 136°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (R.). — Die Darstellung einer Estersäure (C_2H_5). $C_{16}H_{13}O_4$, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl, gelingt nicht.

Nitril (der β-Säure?) (Dicyandibenzyl) $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CN \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix}$. *Bildung*. Beim Behandeln von Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$ mit Zink- und Salzsäure (REIMER, *B.* 13, 747) oder mit Natriumamalgam. Aus Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ und überschüssigem (alkoholischem) Kali (REIMER, *B.* 14, 1799). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. In $CHCl_3$ schwerer löslich als Dicyanstilben. Liefert bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali NH_3 und harzige Produkte; mit Salzsäure entsteht, bei 200°, β-Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung*. Wie die entsprechende α-Säure (REIMER). — Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Eisessig nur p-Nitrobenzoësäure.

Diamidodibenzyldicarbonsäure (?) $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$. *Bildung*. Beim Kochen von Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid mit Zinnchlorür (REIMER, *B.* 14, 1802). — Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure als ein sehr feines, gelbes Krystallpulver gefällt. Schmelzp.: 280°.

Dibenzyldicarbonid $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von α- oder β-Dibenzyldicarbonsäure mit Vitriolöl (REIMER, *B.* 14, 1806). — Glänzende, zugespitzte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Wird von NH_3 und verdünnten Alkalien nicht angegriffen; beim Kochen mit conc. Kalilauge entsteht ein Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$ löst.

2. **Säure** $C_{16}H_{14}O_4$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (s. 1541) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1055). — Zweibasisch. Giebt beim Glühen mit Kalk einen Kohlenwasserstoff.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. **o-Aethylenbenzylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung*. Durch Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (60%) und 4 Thln. amorphem Phosphor auf 160° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2208). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzp.: 196—198°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

2. **Hydropolyporsäure** — s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

CXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5.\overset{O-CO}{CH.C_6H_3}.CO_2H$ (?).

1. **Säure**. *Bildung*. Durch Behandeln von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure. — Ist als das Anhydrid der Säure $C_{15}H_{12}O_5$ (s. d.) beschrieben.

2. **Säure**. *Bildung*. Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure — s. Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$.

2. Diphenylfumarsäure (Stilbendicarbonsäure) $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ \| \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (REIMER, *B.* 13, 742). — Die freie Säure existirt nicht: aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid. Das Kalksalz liefert beim Glühen mit CaO Stilben $C_{14}H_{12}$. — Das Kaliumsalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen. — Das Calciumsalz ist in Wasser ziemlich löslich. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer,

in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_4$. Amorph, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Ag_2O, H_2O und Anhydrid.

Aethylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Reimer). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Nicht destillirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Benzoësäure, bei der Einwirkung von Brom auf bis zu 230—240° erhitzte Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ (R.). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, schwer löslich in NH_3. Verbindet sich nicht mit Brom. Eine alkalische Lösung des Anhydrids reducirt, beim Kochen, Silber- und Kupferlösungen und wird durch $KMnO_4$, schon in der Kälte, zu Benzoësäure oxydirt. Liefert mit Natriumamalgam α- und β-Dibenzyldicarbonsäure.

Imid $C_{16}H_{10}O_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Anhydrids mit wässrigem Ammoniak auf 180°. Aus dem Nitril und alkoholischem Kali, in der Kälte (Reimer). — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Diphenylfumarsäure über. Schwache Säure; giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein krystallisirtes Silbersalz.

Nitril (Dicyanstilben) $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CN \\ \| \\ C_6H_5.C.CN \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Benzylcyanid) auf 160—180° oder besser durch Erhitzen mit (1/8 Thl.) KCN und Alkohol (Reimer, *B.* 14, 1798; vrgl. *B.* 13, 742). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol, CS_2 und besonders in $CHCl_3$. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali NH_3, Diphenylfumarsäure und daneben kleine Mengen von Blausäure und Benzoësäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure in Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$ über.

Isonitril $C_{16}H_{10}N_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dicyanstilben, beim Erhitzen des Reaktionsproduktes von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid auf 160—180° (Reimer, *B.* 14, 1800). Durch kaltes Benzol werden Dicyanstilben u. s. w. entfernt. — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Zerfällt bei mehrtägigem Kochen mit sehr concentrirtem, alkoholischem Kali in NH_3 und eine Säure $CN.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (?), die bei 222° schmilzt, sich in Wasser nicht löst, aber ziemlich leicht in Alkohol. Mit Salzsäure liefert, sie bei 150°, einen stickstoffhaltigen, krystallisirten Körper.

Dinitrostilbendicarbonsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Stilbendicarbonsäureanhydrid in kalte, rauchende Salpetersäure (Reimer, *B.* 14, 1801). — Das **Anhydrid** ist ein durchsichtiger Firnifs (aus $CHCl_3$). Wird bei 73° weich. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkalien. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung nur p-Nitrobenzoësäure. Giebt mit Baryt ein in Wasser fast unlösliches Baryumsalz. Beim Behandeln mit Zinnchlorür entsteht Diamidodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$ (?).

3. Isatropasäuren $C_{18}H_{16}O_4$ — s. S. 1412.

CXXIX. Säuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_4$.

1. **β-Anthrachinoncarbonsäure** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ (Weiler, *B.* 7, 1186; O. Fischer, *B.* 7, 1196) oder von β-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (Liebermann, Rath, *B.* 8, 248) mit CrO_3 und Essigsäure. Die Säure aus Methylanthracen liefert ein lösliches Baryumsalz, die Säure aus Anthracencarbonsäure ein unlösliches. Vielleicht sind daher die auf beide Arten dargestellten Säuren $C_{15}H_8O_4$ nicht identisch (Liebermann, *A.* 183, 168). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sehr schwer löslich in Eisessig und absolutem Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in überschüssigem Natron. Liefert, mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht, die für Anthrachinon charakteristische Färbung. Zerfällt beim Ueberleiten über glühenden Asbest glatt in CO_2 und Anthrachinon. Löst sich in Natriumacetat

und Ammoniumoxalat und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Geht beim Erhitzen mit Natron in Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$ über. — $Ca(C_{15}H_7O_4)_2$ (bei 130°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Krystallinisch (LIEBERMANN, RATH).

2. **γ-Anthrachinoncarbonsaure** $C_{14}H_7O_2(CO_2H)$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eingiefsen einer wässrigen Lösung von CrO_3 in eine kochende, eisessigsaure Lösung von γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, BISCHOFF, *B.* 13, 49). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Zeigt mit Natronlauge und Zinkstaub eine Rothfärbung. Die alkalischen Lösungen fluoresciren nicht. — Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich (Unterschied von der β-Säure).

3. **Phenanthrenchinoncarbonsäure** $\begin{matrix} CO.C_6H_4 \\ \dot{C}O.\dot{C}_6H_3.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (SCHULTZ, *A.* 196, 14). — Besitzt die Farbe des Phenanthrenchinons. Schmilzt oberhalb 315°. Löst sich in Natriumdisulfitlösung (Unterschied von Phenanthrencarbonsäure).

2. **Methylantrachinoncarbonsäure** $C_{16}H_{10}O_4 = CH_3.C_{14}H_6O_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylanthrachinon und Antrachinondicarbonsäure, bei längerem Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Man löst das gebildete Säuregemenge in wenig Soda und fällt, durch festes Natron, das methylanthrachinoncarbonsaure Salz aus. — Flocken. Schmelzp.: 244—246°. Sublimirt zum Theil unzersetzt in kleinen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. **Polyporsäure** $C_{18}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* Im freien Zustande in Pilzen oder Schwämmen (von der Familie Polyporus), die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen. Diese Pilze sind gelb gefärbt und färben sich auf Zusatz von verdünntem Ammoniak durch die ganze Masse tief violett (STAHLSCHMIDT, *A.* 187, 177). — *Darstellung.* Die mit Wasser gewaschenen Pilze werden mit verd. Ammoniak übergossen und die Lösung nach 24 Stunden durch HCl gefällt. Den Niederschlag löst man in verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge. Das nach mehreren Stunden ausgeschiedene polyporsaure Kalium wäscht man erst mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,06—1,10), dann mit Alkohol (von 70 %), krystallisirt es wiederholt aus Wasser um und zerlegt es endlich durch HCl. — Ausbeute: 43,5 % vom Gewicht der bei 100° getrockneten Pilze. — Kleine, schellackfarbige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Vollkommen unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol (von 95 %). Schmilzt etwas über 300°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Blättchen. Löst sich in Alkalien mit derselben tief purpurvioletten Farbe wie $KMnO_4$. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$ und eine Säure $C_{20}H_{18}O_2$. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Benzol. — Zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Tief dunkelviolette, monokline Krystalle. Verliert bei längerem Liegen an der Luft, rasch bei 100°, alles Ammoniak. — $Na_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Violette Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in conc. Natronlauge. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Tief purpurviolette, monokline Krystalle. — $Mg.\bar{A} + 3H_2O$. Hellviolette Nadeln, ganz unlöslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, hellviolette Nadeln, die beim Kochen, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in hellrothe, monokline Krystalle übergehen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, pfirsichblüthfarbene Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in dunkelviolette, monokline Oktaëder $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ um. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)_2.C_{18}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Morgenrothe, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (ST.).

Aethylester $C_{22}H_{22}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{18}H_{12}O_4$. Lange, gelbe Nadeln oder orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (ST.).

Diacetylpolyporsäure $C_{22}H_{18}O_6 = C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Polyporsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—170° (ST.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von verdünnten Alkalien, in der Hitze, in Essigsäure und Polyporsäure zerlegt.

Dinitropolyporsäure $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Polyporsäure in conc. Salpetersäure; daneben entstehen Benzoësäure und etwas Pikrinsäure (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 369). — Krystalle. Schmelzp.: 230°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_{20}H_{18}O_2$, bei längerem Kochen von Polyporsäure mit mäfsig conc. Kalilauge, bis die Lösung nahezu farblos wird. Man fällt die Lösung mit verd. H_2SO_4 und kocht den Niederschlag mit Wasser, wobei sich nur Hydropolyporsäure löst (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 365). —

Pulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162—163°. Sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. — $Na_2.C_{18}H_{10}O_4 + 4H_2O$. Lange Prismen. — Ba.Ā. Quadratische Tafeln; schwer löslich in Wasser. — Mn.Ā $+ 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — Ag_2.Ā Krystallinischer Niederschlag.

Der **Methylester** (aus dem Silbersalz und CH_3J bereitet) krystallisirt, der **Aethylester** ist flüssig.

Säure $C_{20}H_{18}O_2$. *Bildung.* Siehe Hydropolyporsäure (St.). — Unregelmäfsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_2.C_{20}H_{16}O_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Chlorderivate der Polyporsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). 1. **Tetrachlorhydropolyporsäure** $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ und einer öligen Substanz, beim Eintragen von $KClO_3$ in ein kochendes Gemisch von Polyporsäure und mäfsig verdünnter Salzsäure (Stahlschmidt, *A.* 195, 370). Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gekocht und dadurch die gechlorte Säure in Lösung gebracht. Den ungelösten Antheil behandelt man mit Alkohol und erhält dadurch den Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ rein. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit Wasser vevändert (?).

2. **Verbindung** $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$. Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, starken Alkohol. Verliert beim Erwärmen mit Kalilauge $^1/_3$ des Chlors.

4. Säure $C_{20}H_{18}O_4$. Wahrscheinlich ist das α-Naphtolphtaleïn $C_{20}H_{16}O_3$ (s. Phtalsäure S. 1538) ein Anhydrid dieser Säure.

CXXX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Säuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. **Dioxytriphenylmethancarbonsäure** (Phenolphtalin) $(C_6H_4.OH)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (Baeyer, *A.* 202, 80). — Scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung, bei schnellem Erkalten, in amorphen Häuten, bei langsamem in kleinen Nadeln aus. Schmelzp.: 225°. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Phenolphtaleïn übergeführt. Natriumamalgam wirkt nur in saurer Lösung ein und erzeugt Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3$. Löst sich in Vitriolöl mit röthlichgelber Farbe unter Bildung von Phenolphtalidin $C_{20}H_{14}O_3$; bringt man in die Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und, nach dem Zusatz von Wasser, kann durch Aether Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$ ausgezogen werden (chrakteristisch). — Starke Säure.

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_6 = (C_6H_4O.C_2H_3O)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenolphtalin mit Essigsäureanhydrid auf 170—175° (Baeyer). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sublimirbar. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Tetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrabromphenolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Eintragen einer Lösung von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig in eine heifse Lösung von 5 Thln. Phenolphtalin in 50 Thln. Eisessig (Baeyer). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$. Löst sich langsam in Vitriolöl unter Bildung von Tetrabromphenolphtalidin.

Diacetylderivat $C_{24}H_{16}Br_4O_6 = C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtalin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140°. — Spiefse. Schmelzp.: 165—166°.

2. **Säure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO_2H}$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und $SnCl_4$ (Pechmann, *B.* 13, 1613). $C_7H_5O.C_6H_4.CO_2H + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$.

Anhydrid (Monoxydiphenylphtalid) $C_{20}H_{14}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{O}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO}$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure und 3 Thln. $SnCl_4$ 1—$1^1/_2$ Stunde lang auf 115—120°, wäscht dann die Schmelze mit heifsem Wasser und löst sie in Natron. Die

alkalische Lösung fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und fällt dann mit Wasser. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als amorphes, bei 61—66° schmelzendes Pulver gefällt. Löst man Monoxydiphenylphtalid in alkoholfreiem Aether und setzt Ligroïn bis zur Trübung hinzu, so scheiden sich allmählich Krystallgruppen ab, die bei 155° schmelzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löst sich in Kali- oder Natronlauge mit rothvioletter Farbe; die Färbung verschwindet beim Erwärmen, indem Salze der Säure $C_{20}H_{16}O_4$ entstehen. Aus der rothen, ammoniakalischen Lösung scheidet sich, beim Eindampfen, unverändertes Anhydrid ab. Von Vitriolöl wird das Anhydrid bei 100° leicht gespalten in Phenol und o-Benzoylbenzoësäure. Zerfällt beim Schmelzen mit (4 Thln.) Kali in Benzoësäure und Oxybenzophenon. $C_{20}H_{14}O_3 = C_7H_6O_2 + C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali in die Säure $C_{20}H_{16}O_3$ über. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{13}O_2Cl$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PECHMANN). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°.

Dibrommonoxydiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Br_2O_3$. *Darstellung.* Man läfst eine Lösung von 3 Thln. Brom in 3 Thln. Eisessig in eine Lösung des Anhydrids in 5 Thln. Alkohol tropfen, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (PECHMANN). — Spiefse. Schmelzp.: 196°. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 120—130° in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure, resp. Anthrachinon. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, die aber sofort verschwindet (Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{14}Br_2O_4$).

Acetat $C_{22}H_{14}Br_2O_4 = C_2H_3O.C_{20}H_{11}Br_2O_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—172°.

3. **Säure** $C_6H_3(OH)_2.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolresorcinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMANN, *B.* 14, 1862). — Glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 184°.

2. o-**Kresolphtalin** $C_{22}H_{20}O_4 = (OH.C_6H_3.CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{18}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (FRAUDE, *A.* 202, 168). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. Oxydirt sich schon bei längerem Liegen an der Luft zu Kresolphtaleïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Kresolphtalidin; fügt man zu der schwefelsauren Lösung einen Tropfen conc. Salpetersäure, so wird die Lösung tief dunkelgrün.

Diacetylderivat $C_{26}H_{24}O_6 = C_{22}H_{18}(C_2H_3O)_2O_4$. Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 138—140°.

Dibrom-o-Kresolphtalin $C_{22}H_{18}Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibrom-o-Kresolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Eintragen von 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Kresolphtalin in 10 Thln. Alkohol (FRAUDE). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 236°. Löst sich farblos in Alkalien.

CXXXI. Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_4$.

1. Das **Fluoresceïnchlorid** $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ (Siehe Säure $C_{20}H_{14}O_6$) kann als das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_4$ betrachtet werden.

Eosinchlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HClBr_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ ist das Anhydrid der Säure $C_{20}H_8Cl_2Br_4O_4$ (s. Eosin).

2. **Säure aus Naphtalin.** *Bildung.* Entsteht, neben Dinaphtyl, beim Oxydiren von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure (F. LOSSEN, *A.* 144, 85). Wird dem Rohprodukt durch Kali entzogen. — Hellbraunes, durchscheinendes Harz. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit intensiv brauner Farbe. Wird von Natriumamalgam in eine farblose Säure übergeführt, die aber in alkalischer Lösung, an der Luft, sich rasch wieder oxydirt. — Die Alkalisalze bilden glänzende, amorphe Krusten; sie sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Die übrigen Salze bilden meist braune, flockige, amorphe Niederschläge. — $Pb_3(C_{20}H_{11}O_4)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung. — Fügt man der Lösung Essigsäure hinzu, so

fällt das Salz $Pb.C_{20}H_{12}O_4$ nieder. — $Ag_2.C_{20}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $Ag.NO_3$.

2. Säuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. **Säure** $C_6H_4\left(CH\left<{C_6H_5 \atop CO_2H}\right.\right)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$, beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit Zinkstaub und Benzol (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 124). Man bindet die Säuren an Baryt und kocht die Baryumsalze mit Alkohol, dann bleibt das Salz der Säure $C_{22}H_{18}O_4$ ungelöst. — Die freie Säure bildet gelbe, harzige Tropfen, die allmählich erstarren und dann bei 110° schmelzen.

2. **Orcinphtalin.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Orcinphtaleïn $O[C_6H_2(CH_3).OH]_2$. $C\left<{C_6H_4 \atop O}\right>CO$ mit Zinkstaub und Natronlauge (E. FISCHER, *A.* 183, 72). — Weifse Flocken. Schwer löslich in Wasser, äufsert leicht in Alkohol, Aceton und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Orcinphtaleïn zurückverwandelt.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Orcinphtalin mit Essigsäureanhydrid (FISCHER). — Würfelförmige, kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure; leicht in Benzol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, leicht zerlegt in Essigsäure und Orcinphtalin.

CXXXII. Säuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

Dibenzoylbenzoësäuren $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ mit Chromsäuregemisch entstehen zwei isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, neben einer Säure $C_{15}H_{10}O_5$ u. a. Körpern (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154).

1. α-Säure. Harzartig. Schmelzp.: 80—82°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$. — Die Salze sind amorph.

2. β-Säure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 210—212°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Die Salze sind schwer löslich.

Der **Aethylester** krystallisirt in Nadeln, die bei 106,5—107° schmelzen.

Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

CXXXIII. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$

Diese Säuren sind isomer mit den Säuren der Fettreihe S. 625.

1. Säuren $C_7H_6O_5$.

1. **Gallussäure** $C_7H_6O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$. *Vorkommen.* Im Sumach (STENHOUSE, *A.* 45, 9), Dividivi (STENHOUSE), in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 683), im chinesischen Thee (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271) und vielen anderen Pflanzen. Im (bündener) Rothwein (SIMMLER, *J.* 1861, 923). — *Bildung.* Beim Kochen von Tannin mit verd. Schwefelsäure oder beim Schimmeln seiner wässrigen Lösung. Beim Erhitzen von Kino mit conc. Salzsäure auf 120° (ETTI, *B.* 11, 1882). Beim Schmelzen mit Kali von Dijodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 137) [dies fand DEMOLE, *B.* 7, 1441 nicht bestätigt], Dijod-p-Oxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1484), Bromprotokatechusäure (BARTH, *A.* 142, 247; *B.* 8, 1484), Brom-(s-)m-Dioxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 118), Bromveratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 140). — *Darstellung.* Man extrahirt feingestofsene Galläpfel durch mehrtägige Maceration mit kaltem Wasser, lässt die decantirten, wässrigen Auszüge schimmeln und krystallisirt die abgeschiedene Gallussäure aus siedendem Wasser um (SCHEELE; STEER, *J.* 1856, 482). Zum Eintritt der Gährung sind Pilzsporen (namentlich von Penicillium glaucum, Aspergillus niger) nöthig (TIEGHEM, *Z.* 1868, 222), es ist daher häufig gerathen, der gährenden Masse Bierhefe zuzusetzen (WITTSTEIN, *J.* 1853, 435). — Seideglänzende Nadeln oder trikline Säulen. Spec. Gew. = 1,694 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612; *B.* 13, 1074). Verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 222—240° (ETTI, *B.* 11, 1882). Löslich in 3 Thln. sieden-

dem Wasser (BRACONNOT); in 130 Thln. Wasser von 125° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 480). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether — 2,50 Thle; 100 Thle. Alkohol (von 90%) — 18,90 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol — 27,95 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). Ausdehnung der wässrigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345.

Gallussäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyrogallol. Sie oxydirt sich sehr leicht und reducirt daher die Lösungen der edlen Metalle und FEHLING'sche Lösung. In Gegenwart von Alkali absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft. Sie reducirt Eisenoxydsalze und erzeugt dann mit dem gebildeten Eisenoxyduloxyd eine schwarzblaue Verbindung (CHEVREUL, *P.* 17, 176). Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zu Gallussäure entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löst (WACKENRODER, *A.* 31, 78; ETTI, *B.* 11, 1882). Eine oxydfreie Eisenvitriollösung giebt mit Gallussäure keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung lasurblau (WACKENRODER). Aus einem Gemisch von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz fällt Gallussäure sofort Berlinerblau. Freies Chlor zerstört die Gallussäure; beim Behandeln derselben mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Isotrichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$. Brom, vorsichtig angewandt, erzeugt Substitutionsprodukte; mit überschüssigem Brom, und in der Wärme, wird Tribrompyrogallol erhalten. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Eine angesäuerte Chamäleonlösung erzeugt, in der Kälte, Hydrorufigallussäure $C_{14}H_{10}O_8$. Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Pyrogallol und Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (?) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Beim Erhitzen mit Vitriolöl geht Gallussäure in Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_8$ über. Mit $POCl_3$ entsteht Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$. Mit Ameisenaldehyd verbindet sich Gallussäure zu $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure wird Anthragallol (Trioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_5$ gebildet. — An Gallussäureäthylester kann (durch Behandeln mit Natriumalkoholat und Chlorameisenester) der Carbonsäurerest $CO_2.C_2H_5$ angelagert werden, sodass ein Ester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ entsteht. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat, im Rohr, entsteht Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$. Durch Säurechloride werden die Hydroxyle im Kerne der Gallussäure gegen Säurereste ausgetauscht. — Gallussäure wird nicht von Leimlösung gefällt (Unterschied und Trennung der Gallussäure von Gerbstoffen); sie giebt mit Kalk- und Barytwasser schmutziggrüne Niederschläge (SENHOFER, BRUNNER).

Salze: BÜCHNER, *A.* 53, 187. — $NH_4.C_7H_5O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Gallussäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. — Kleine Nadeln. — $Na.C_7H_5O_5 + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_5.C_7H_6O_5 + H_2O$. Wird durch Fällen alkoholischer Lösungen von Gallussäure und Kali bereitet. — Krystallpulver. — $Mg.C_7H_4O_5 + 2H_2O$. — $Mg_3(C_7H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°. — $Sr(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Durch Neutralisiren einer siedenden, wässrigen Gallussäurelösung mit $BaCO_3$. — Kleine Blättchen, die sich, einmal ausgeschieden, nur schwer wieder in Wasser lösen. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.C_7H_2O_5 + 5H_2O$. Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (HLASIWETZ, *A.* 142, 239). — $Zn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Al_4(C_7H_2O_5)_3 + 4H_2O$ (?). — $Sn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_7H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gallussäure mit Bleizucker (LIEBIG, *A.* 26, 128); — $Pb_2.C_7H_2O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen von Gallussäure mit überschüssigem Bleizucker. — Flockiger Niederschlag; wird beim Kochen gelb und krystallinisch (LIEBIG). — $Sb.C_7H_3O_5$ (?). Unlöslicher Niederschlag. — $Mn.C_7H_4O_5 + H_2O$ (?). Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Co.C_7H_4O_5 + 3H_2O$. — $Co_2.C_7H_2O_5 + 2H_2O$ (?). — $Ni_2.C_7H_2O_5 + 3H_2O$ (?).

Gallussaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_7H_6O_5$. Monokline Säulen (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 658).

Gallussäureäthylester $C_9H_{10}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O = C_7H_5O_5.C_2H_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man sättigt die Lösung von 1 Thl. Gallussäure in 4 Thln. Alkohol (von 86%) mit Salzsäuregas (GRIMAUX, *Bl.* 2, 94), verdampft die Lösung bei 70° bis zur beginnenden Dickflüssigkeit und giebt dann kalkfreies Baryumcarbonat hinzu. Die festgewordene Masse zieht man mit absolutem Aether aus (SCHIFF, *A.* 163, 217). — Schiefrhombische Prismen. Hält $2\frac{1}{2}H_2O$, die bei 100° entweichen; krystallisirt aus Chloroform wasserfrei (ERNST, ZWENGER, *A.* 159, 28). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 90°; der wasserfreie Ester schmilzt bei 141° (ETTI, *B.* 11, 1882); bei 150° (E., Z.), bei 158° (G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether; sehr wenig in kochendem Chloroform. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Gold- und Silberlösung wie die freie Gallussäure. Entwickelt bei der trocknen Destillation Alkohol und Pyrogallol (S.).

Natriumgallussäureester $C_2H_5.C_7H_4NaO_5 + C_2H_5.C_7H_5O_5$. *Darstellung.* Man übersättigt eine wässrige Lösung von Gallussäureester mit einer conc. Natriumdicarbonatlösung (ERNST, ZWENGER). — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Scheidet, beim Erhitzen mit Wasser, ellagsaures Natrium $C_{14}H_5O_8.Na$ aus. — $Pb_3(C_9H_7O_5)_2$ (bei 100°).

Pulveriger Niederschlag; entsteht durch Eingiefsen einer wässrigen Lösung von Gallussäureäthylester in überschüssige Bleizuckerlösung (SCHIFF).

Isoamylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_7H_5O_5.C_5H_{11}$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und in warmem Chloroform.

Triacetylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_3C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 163, 210; vrgl. NACHBAUR, *J.* 1857, 312). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170° (N.). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gebläut, sie giebt aber mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag.

Triacetylgallussäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gallussäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Dickes, gelbes Oel, das sehr langsam Krystalle absetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt keine Bleifällung. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Rufigallussäure gebildet.

Bromacetylgallussäure $C_9H_7BrO_6 = (OH)_2C_6H_2(C_2H_2BrO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Gallussäure mit Bromacetylbromid $C_2H_2BrO.Br$ (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644). — Amorph, harzig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Tribenzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Gallussäure mit Benzoylchlorid (SCHIFF). — Harz. Erweicht gegen 85°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

Gallaminsäure $C_7H_7NO_4$. *Bildung.* Durch Verdampfen einer mit NH_3 und Ammoniumsulfit versetzten Gerbsäurelösung (KNOP, *J.* 1852, 479). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 2 Thln. Tannin (gelöst in Wasser), 1—2 Thln. conc. Ammoniumdisulfit und 4—6 Thln. conc. Ammoniak wird rasch eingekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und dann abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Wasser um (KNOP, *J.* 1854, 431). — Grofse Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure, zerfällt aber bei längerem Kochen damit völlig in Gallussäure und NH_3.

Bromgallussäure $C_7H_5BrO_5 = (OH)_3.C_6HBr.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Gallussäure mit (1 Mol.) Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250; GRIMAUX, *Z.* 1867, 431). — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau (H.), schwarz (G.).

Dibromgallussäure $C_7H_4Br_2O_5 + H_2O = C_6Br_2(OH)_3.CO_2H + H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom (GRIMAUX, *Z.* 1867, 431; ETTI, *B.* 11, 1882). — Lange Nadeln oder prismatische Blätter (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. Schmelzp.: 140° (G.); 150° (E.). Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Zerfällt beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Pyrogallol, CO_2 und HBr. Bei der Einwirkung von Anilin oder Silbercyankalium wird Gallussäure regenerirt (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644).

Tetracetyldibromgallussäure $C_{15}H_{12}Br_2O_9 + 2H_2O = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO_2.C_2H_3O + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid (PRIWOZNIK, *B.* 3, 643). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Wasser bei 91°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Lösung.

Gallusschwefelsäure $C_7H_6SO_8 = (OH)_2C_6H_2(HSO_4).CO_2H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $K_2.C_7H_4SO_8$ durch Versetzen einer conc. alkalischen Lösung von Gallussäure mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Formaldehyd und Gallussäure. **Verbindung.** $C_{16}H_{12}O_{10}$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Gallussäure und Methylenacetat mit conc. Salzsäure. $2C_7H_6O_5 + 2CH_2(C_2H_3O_2)_2 = C_{16}H_{12}O_{10} + 4C_2H_4O_2$ (BAEYER, *B.* 5, 1096). — Kleine Nadeln.

Wendet man bei obiger Reaktion statt der concentrirten, verdünnte Salzsäure an, so erhält man die in langen Nadeln krystallisirende **Verbindung** $C_{16}H_{14}O_{11}$ (BAEYER). Dieselbe wird beim Erwärmen mit Alkohol amorph, wandelt sich aber durch darauf folgendes Eintragen in siedendes Wasser in Nadeln um.

Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Gallussäure und $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 170, 49); beim Abdampfen einer mit Arsensäure versetzten wässrigen Gallussäurelösung (SCHIFF l. c.; *B.* 12, 33; 13, 455; vrgl. dagegen FREDA, *B.* 11, 2033; *B.* 12, 1576). —

Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Liefert bei der trocknen Destillation Pyrogallol. Erweicht bei 110—115°. Geht beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure völlig in Gallussäure über. Verhält sich ganz wie Tannin: schmeckt stark adstringirend; wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren und Salze (NaCl u. a.) in Flocken gefällt. Giebt mit Alkaloïden, Albuminaten und Leimlösung Niederschläge; die Fällungen durch Metallsalze sind gelatinös.

Phosphorderivate. Verbindung $C_{14}H_8O_9.POCl$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Digallussäure mit $POCl_3$; entsteht auch beim Erwärmen von Gallussäure mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *A.* 170, 56). — Gelbes Pulver, unlöslich in absolutem Aether. Wird durch Wasser in HCl, Phosphorsäure und Digallussäure zerlegt.

Die Verbindungen $C_{14}H_8O_9.PCl$ und $C_{14}H_9O_9.PCl_2$ entstehen bei der Einwirkung von PCl_3 auf Gallussäure (SCHIFF). — Es sind sehr leicht zersetzbare Pulver.

Pentacetyldigallussäure $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen von Digallussäure mit Essigsänreanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 65). — Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in Wasser, löslich in kochendem Alhohol; die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, wird aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Galläpfelgerbsäure (Tannin) $C_{14}H_{10}O_9$ (identisch mit Digallussäure?). *Vorkommen.* In den Galläpfeln (besonders den türkischen). Im Sumach (LÖWE, *Fr.* 12, 128). — *Darstellung.* Gepulverte, türkische Galläpfel werden mit einem Gemisch aus 30 Vol. Aether (spec. Gew. = 0,740), 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (90%) ausgezogen. Die syrupdicke, wässrige Lösung wird von einer etwaigen Aetherschicht abgegossen und mit dem doppelten Volumen Aether (spec. Gew. = 0,728) versetzt. Nach eintägigem Stehen hebt man die Beimengungen enthaltende Aetherschicht ab und trocknet die wässrige Lösung im Wasserbade aus. Ausbeute: 60—65% der Galläpfel. — Der sicilianische Sumach ist reich an Gerbsäure. — Zur Reinigung der Gerbsäure löst man dieselbe wiederholt in Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung und 1 Vol. H_2O) und fällt die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei bleibt die der Gerbsäure beigemengte Gallussäure in Lösung (LÖWE, *Fr.* 11, 373). — Auch durch Essigäther kann die Gerbsäure einer wässrigen Lösung entzogen werden (LÖWE, *Fr.*, 12, 128). — Amorphes Pulver. Schmeckt stark zusammenziehend. Optisch-inaktiv. Löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, fast gar nicht in absolutem, wasserfreiem Aether. Mischt man die Lösung von 100 g Tannin in 100 ccm Wasser mit 150 ccm Aether, so entstehen 3 Schichten, von denen die unterste die meiste Gerbsäure enthält, die mittlere etwas Gerbsäure und viel Wasser, die oberste den meisten Aether und wenig Gerbsäure (LUBOLDT, *J.* 1859, 296). Tannin ist unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Fällung und Färbung. Hierbei tritt eine Reduktion des Eisenoxyds ein. In concentrirten Gerbsäurelösungen bewirkt Eisenvitriol einen weifsen, gallertartigen Niederschlag, der sich an der Luft bläut. Gerbsäure zerfällt bei 210° in CO_2, Pyrogallol und Melangallussäure $C_6H_4O_2$. Bei raschem Erhitzen wird nur Melangallussäure gebildet (PELOUZE, *A.* 10, 159). Gerbsäure ist leicht oxydirbar. Bei Gegenwart von festen Alkalien absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft; sie reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydul und Silbersalze zu metallischem Silber. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder auch mit Kalilauge geht Gerbsäure in Gallussäure über. $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge wird aber Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (s. Oxychinon) gebildet. Bleibt die Kalilösung der Gerbsäure an der Luft stehen, so resultirt Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$. Beim Kochen mit Ammoniumsulfit entsteht ein Ammoniakderivat der Gallussäure, die Gallaminsäure. Beim Erhitzen mit fester Arsensäure geht Gerbsäure in Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ über.

Die Gerbsäure wird aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, durch NaCl, KCl, $K.C_2H_3O_2$... gefällt, aber nicht durch KNO_3 oder Na_2SO_4 (STRECKER, *A.* 90, 361). Sie wird durch Leimlösung und durch frische, thierische Haut niedergeschlagen. Tannin bildet auch mit Alkaloïden, Albuminaten u. a. organischen Körpern unlösliche Verbindungen. Tannin ist eine schwache Säure, die kohlensaure Salze zerlegt, es ist aber schwer Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Alle Salze sind amorph. Die Gerbsäure findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin; sie wird in der Färberei verwendet, dient zur Darstellung von Gallussäure, Pyrogallol und ist das Rohmaterial für die Fabrikation von Tinte. Als Gerbematerial, d. h. zur Darstellung von Leder, ist sie nicht geeignet.

Salze: SCHIFF, *A.* 175, 168; BÜCHNER, *A.* 53, 361; MULDER, *J.* 1847/48, 523.

$NH_4.C_{14}H_9O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Harzartig. — Trockne Gerbsäure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas (M.). — $Na.C_{14}H_9O_9$ (B.). — $K.C_{14}H_9O_9$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Eingiefsen von alkoho-

lischem Kali in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Krystallinischer Niederschlag, der zu einem erdigen Pulver austrocknet. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$. — $C_{14}H_9O_9.Ba(OH)$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Eintragen von $BaCO_3$ in eine kochende, wässrige Lösung von Tannin (B.). — Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulverig gefällt. — $3Cd.C_{14}H_8O_9 + Cd(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Niederschlag (SCHIFF, *A.* 104, 327). — $Hg.C_{14}H_8O_9.Hg(C_{14}H_9O_9)_2$. Hellgelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Salz $(N_2H_6.Hg)_3$. $C_{14}H_4O_9$ über (HARFF, *Pharmac. Centralbl.* 1836, 350). — $Hg_2.C_{14}H_8O_9 + Hg_2(C_{14}H_9O_9)_2$. Niederschlag; wird von Ammoniak in $(N_2H_6Hg_2)_3.C_{14}H_4O_9$ übergeführt (HARFF). — $3Pb.C_{14}H_8O_9.Pb(C_{14}H_9O_9)_2 + 2H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gerbsäure mit Bleizucker (STRECKER, *A.* 90, 347; PELOUZE, *A.* 10, 152). — $2Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(OH)_2$. Durch Fällen von Tannin mit überschüssigem Bleizucker (STRECKER). — $Pb_3(C_{14}H_7O_9)_2 + 2Pb(OH)_2$. Niederschlag, erhalten durch Kochen von überschüssiger Bleizuckerlösung mit einer verdünnten Tanninlösung (STRECKER; LIEBIG, *A.* 126, 128 und 162). — $(C_{14}H_9O_9)_2Sb(OH)$. Durch Fällen von Tannin mit Brechweinstein (GERLAND, *Fr.* 2, 419). — $Sb_2(C_{14}H_8O_9)(OH)_4 + H_2O$. Durch Fällen von Antimonchlorür mit überschüssiger Tanninlösung (TAMM, *J.* 1871, 939). Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{14}H_8(BiO)_2O_9 + C_{14}H_8O_9Bi(OH)$ (CAP). — $Fe(C_{14}H_8O_9)(C_{14}H_9O_9)$ (PELOUZE); — $Fe(C_{14}H_9O_9)_3$, $FeO(C_{14}H_9O)$ u. a.: WITTSTEIN, *Berz. Jahresb.* 28, 221. — $Cu_3.C_{14}H_4O_9$ (FLECK; WOLFF, *Fr.* 1, 103; 5, 234). Wird durch Fällen von Tannin mit Kupferacetat erhalten. — Wendet man eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung an, so ist der Niederschlag $Cu_2(NH_4)_2.C_{14}H_4O_9 + H_2O$ (PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 1036).

Pentacetyltannin $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung* und Eigenschaften wie bei Pentacetyldigallussäure (SCHIFF, *A.* 170, 72).

Glykotannin $C_{34}H_{28}O_{22}$ (?). In den Galläpfeln kommt zuweilen ein Glukosid des Tannins vor. STRECKER (*A.* 90, 340) drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ aus. Bei der Zersetzung deselben durch verd. Schwefelsäure, müssen nach der Gleichung: $C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_9$ — 29,1% Zucker und 82,5% Gallussäure gebildet werden. STRECKER erhielt aber nur 15—22% Glukose, entsprechend der Gleichung $C_{34}H_{28}O_{22} + 4H_2O = 4C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, *A.* 170, 74), wonach sich 23% Glukose und 86% Gallussäure berechnen. Der Zuckergehalt des Glykotannins ist übrigens ein sehr schwankender. KAWALIER (*J.* 1858, 256) erhielt bei der Zerlegung nur 7% Zucker und häufig blos ganz geringe Mengen davon. Das gegenwärtig im Handel vorkommende Tannin enthält selten oder gar kein Glykotannin.

2. **Pyrogallocarbonsäure** $3(OH)_3C_6H_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ mit Ammoniumcarbonat auf 130° (BRUNNER, SENHOFER, *M.* 1, 474). — *Darstellung.* Siehe Gallocarbonsäure. Die heiſse, wässrige Lösung des pyrogallocarbonsauren Baryums versetzt man mit Bleiacetat, bis ein deutlicher Niederschlag entsteht, filtrirt rasch und übersättigt das Filtrat mit HCl. — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. Säure löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°. Löst sich sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol. Färbt sich mit sehr verdünntem Eisenchlorid violett, mit concentrirtem grünbraun. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Bei längerem Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 195—200° tritt allmählich Entwickelung von CO_2 und Schmelzung ein. Sublimirt im Kohlensäurestrome unzersetzt. Verändert sich nur spurenweise beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 140° (Unterschied von Gallussäure). Giebt mit Kalk- und Barytwasser blaue Fällungen. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. — $Na.C_7H_5O_5 + 2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Leicht löslich in Wasser; giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallkörner; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem; — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — $Pb_2.C_7H_3O_5 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit überschüssigem Bleiacetat.

3. **Cinchonsäure** $C_7H_6O_5 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ oder α-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ mit Natriumamalgam (WEIDEL, *A.* 173, 104; WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1150). $C_7H_5NO_4 + H_2O + H_2 = C_7H_6O_5 + NH_3$. Man neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Syrup; erstarrt äuſserst langsam krystallinisch. Aeuſserst zerflieſslich; löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Pyrocinchonsäure. — Bildet meist amorphe Salze. — $Ca.C_7H_4O_5$ (?). Gummi. — $Cu.C_7H_4O_5$. Hellblaue Flocken; äuſserst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4O_5$. Weiſser Niederschlag.

Pyrocinchonsäure $C_6H_6O_3$. *Darstellung.* Man destillirt Cinchonsäure (WEIDEL). — Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 212—215°.

acetessigester mit Chloroform u. s. w.. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo aus einer Verbindung der Fettreihe, durch eine glatte Reaktion, ein Körper aus der aromatischen Reihe entsteht.

Die Phenolsäuren sind fest, meist wenig löslich in Wasser und zerfallen bei der trocknen Destillation in CO_2 und ein Phenol oder seltener in CO_2 und eine Phenolsäure $C_nH_{2n-8}O_3$. Beim Glühen mit Kalk ist natürlich die Spaltung in CO_2 und ein Phenol vollkommen. Auch durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° können die Phenolsäuren in CO_2 und ein Phenol gespalten werden. Doch ist dazu erforderlich, dafs sich die Hydroxylgruppe zu einem der Carboxyle in der o- oder p-Stellung befindet. Phenolsäuren, in denen das Hydroxyl zu einem der Carboxyle in der m-Stellung sich befindet, sind viel beständiger und geben, unter diesen Verhältnissen, kein CO_2 ab (JACOBSEN, *B.* 14, 2114).

Die (a)-Oxyphtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4$) bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert. Während die meisten Oxysäuren nicht unzersetzt flüchtig sind, lässt sich die (s)-Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 5$) fast unzersetzt sublimiren. In diesen beiden Säuren ist das Hydroxyl zu der einen Carboxylgruppe in der m-Stellung. — Dagegen zerfällt die (a)-Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4$), durch Salzsäure bei 200°, in CO_2 und Phenol. Die homologen Oxyuvitinsäuren ($CO_2H : OH : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$ und $CO_2H : CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$) zerfallen, bei gleicher Behandlung, in CO_2 und p-, resp. o-Kresol. In der Oxyterephtalsäure ($CO_2H : OH : CO_2H = 1 : 2 : 4$) ist die eine Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der o-Stellung, während die andere Carboxylgruppe eine m-Stellung einnimmt. Demgemäfs wird durch Salzsäure nur das eine Carboxyl abgespalten, und die Zersetzung bleibt bei der Bildung von CO_2 und m-Oxybenzoësäure stehen.

Diejenigen Phenolsäuren, welche das Hydroxyl neben einer Carboxylgruppe enthalten, demnach als o-Oxysäuren aufzufassen sind, geben mit Eisenchlorid eine intensivrothe Färbung.

Die zweibasischen Alkoholsäuren entstehen beim Behandeln der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ mit Natriumamalgam:

$$C_{10}H_8O_4 (\text{Phtalylessigsäure}) + H_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5.$$

Eine andere Bildungsweise (der Anhydride) dieser Säuren beruht auf der Einwirkung der Natriumsalze der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ auf Bittermandelöl, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid:

$$Na_2.C_4H_4O_4 + C_7H_6O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2.$$

Beide Reihen von Säuren existiren nicht im freien Zustande. Die Säuren, welche sich nach der ersten Reaktion bilden, sind Derivate der Phtalsäure, einer o-Verbindung, und daher ist ihr leichtes Zerfallen in Wasser und Anhydrid leicht erklärlich. Aber auch die Alkoholsäuren, welche aus den zweibasischen Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ gebildet werden, wandeln sich, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Anhydride um, die sich übrigens wie einbasische Säuren verhalten.

1. Säuren $C_8H_6O_5$.

1. (a-)**Oxyphtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Aus (a-)Amidophtalsäure und salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 10, 1079; vgl. MILLER, *B.* 11, 1192; *A.* 208, 237). Beim Behandeln von Methoxylphtalsäure mit HCl (SCHALL, *B.* 12, 833). Beim Schmelzen von (a-)o-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3(OH)$ mit Kali (?) (JACOBSEN, *B.* 11, 381). m- und p-Sulfamin-o-Toluylsäure werden von $KMnO_4$ in eine Sulfaminphtalsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ übergeführt, die beim Schmelzen mit Kali Oxyphtalsäure liefert (JACOBSEN, *B.* 14, 42). — *Darstellung.* Man löst je 10 g α-Amidophtalsäureäthylester in 400 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), giebt langsam je 5 g Natriumnitrit (mit 25% N_2O_3) hinzu und erwärmt zuletzt bis 100°. Der abgeschiedene Oxyphtalsäureester wird durch sehr conc. Kalilauge verseift, die Lösung durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Man zieht die in Freiheit gesetzte Säure durch Aether aus und reinigt sie durch Überführung in das Anhydrid (BAEYER). — Kurze, zu grofsen Rosetten vereinigte Spiefse (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 181° (M.). 1 Thl. Säure löst sich in 32,4 Thln. Wasser von 10° (B.), sehr leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Aether. Fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Bleibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° unverändert. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Wird von Natriumamalgam leicht reducirt. Erhitzt man die Säure mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200°, so entsteht eine gelbrothe Schmelze von Oxyfluorescein, die sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz löst. Die Lösung der Schmelze in Kali ist dunkelgelbroth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. (Empfindliche, charakteristische Reaktion). — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Kleine Nadeln, etwas löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3.(C_2O_2)O$. *Darstellung.* Man erhitzt die Säure, im Kohlensäurestrome, auf 200—210° (BAEYER). — Sublimirt unzersetzt in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Löst sich in kaltem Wasser langsam, in heißem sofort unter Bildung von Oxyphtalsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Beim Erhitzen mit Phenol und Vitriolöl auf 115° entsteht ein Oxyphtaleïn, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

Methylläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Oxy-o-Toluylmethylläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 138—144°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Alkohol und Aether und sehr leicht in Wasser; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleiacetat, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt. — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_6O_4$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 93° (SCHALL).

2. (a-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_4$, beim Ueberleiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat $C_7H_4O_3.Na_2$ bei 370—380°. $C_7H_6O_3 + CO_2 = C_8H_6O_5$ (OST, *J. pr.* [2] 14, 99). Ebenso beim Erhitzen von p-oxybenzoësauren Alkalien im Kohlensäurestrome, aber nicht aus m-oxybenzoësauren Alkalien, weil nur die p-Oxybenzoësäure, in höherer Temperatur, in Salicylsäure übergeht (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 428). Bei der Oxydation von (a-)m-Aldehydosalicylsäure $OH.C_6H_3(CHO).CO_2H$ oder von m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure $C_8H_6O_4$ durch $KMnO_4$ oder durch Schmelzen mit Kali (TIEMARN, REIMER, *B.* 10, 1571). Durch Schmelzen von (a-)m-Xylenol (JACOBSEN, *B.* 11, 377) oder von (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN; REMSEN, *B.* 11, 580) mit Kali. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff und Natron auf 120—130° entsteht (a-)Oxyisophtalsäure, neben wenig (v-)Oxyisophtalsäure (HASSE, *B.* 10, 2195). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium und 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrome anfangs auf 120—160° und zuletzt 2 Stunden lang bei 300—320° (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Die gebildete Säure wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Wasser), die Zwillinge bilden, meist sind die Nadeln unter einem Winkel von 60° geneigt. Schmelzp.: 305—306° (SCHALL, *B.* 12, 833) 1 Thl. Säure löst sich in 5000 Thln. Wasser von 10° (OST), in 3000 Thln. bei 24° (TIEMANN, REIMER), in 158,5 Thln. von 100° (O.); bei 100° in 145 Thln. (T., R.), in 155—160 (JACOBSEN). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Chloroform (Trennung von Oxytrimesinsäure). Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Salicylsäure. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in CO_2 und Phenol gespalten. Das Dinatriumsalz zerfällt bei 250° in Trinatriumsalz, CO_2 und Phenol. $3C_8H_4Na_2O_5 = 2C_8H_3Na_3O_5 + 2CO_2 + C_6H_6O$ (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Beim Erhitzen von Di- oder Trikaliumsalz, im Wasserstoffstrome auf 280—230°, wird viel p-Oxybenzoësäure gebildet. $C_8H_4K_2O_5 = C_7H_4K_2O_3 + CO_2$ (OST).

Salze: OST, *J. pr.* [2] 14, 105. — $Na_2.C_8H_4O_5 + 2H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_5$ (getrocknet). Sehr kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 581). — $Ca_3(C_7H_3O_5)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen; schwer löslich in Wasser. — Ba.Ā. Nadeln (I., R.). — Cd.Ā + $5^1/_2 H_2O$. Kurze Nadeln (I., R.). — Ag_2.Ā. Amorpher, schleimiger Niederschlag. — $Ag.C_8H_5O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säuren mit $AgNO_3$. — Feine Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. Große, flache Nadeln. Schmelzp.: 96° (JACOBSEN, *B.* 11, 378).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Etwas löslich in Soda, leicht in Natron.

Amid $C_8H_8N_2O_3 = (OH)C_6H_3(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus den Estern und alkoholischem Ammoniak (JACOBSEN). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol.

(a-)**Oxyisophtalmethylläthersäure** $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylenolmethyläther (JACOBSEN, *B.* 11, 898) oder von p-Homosalicylmethyläthersäure ($CO_2H : OCH_3 : CH_3 = 1:2:5$) (SCHALL, *B.* 12, 828) mit Chamäleonlösung. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 245° (J.), 261° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Aether nicht leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe, flockige Fällung. — Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, in heißem Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der aus heißem Wasser in Nadeln krystallisirt (SCH.).

3. (v-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O(CO_2H : CO_2H : OH = 1:3:2)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (v-)m-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ (TIEMANN, REIMER,

B. 10, 1570) oder von (v-)Sulfaminisophtalsäure (S. 1547) (JACOBSEN, *B.* 11, 902) mit Kali. Entsteht, neben viel (a-)Oxyisophtalsäure, aus Phenol, CCl_4 und Kali (HASSE, *B.* 10, 2194). Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER, *A.* 208, 247). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von (v-)Amidophtalsäureester mit salpetriger Säure (MILLER). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239° und wasserfrei bei 243—244° (T., R.). Löslich in 35—40 Thln. Wasser bei 100° und in 700 Thln. bei 24° (T., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen zum gröfseren Theile in CO_2 und Salicylsäure. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen der Säure fluoresciren blauviolett; die Fluorescenz verschwindet durch überschüssiges Alkali. — Das schwer lösliche Baryumsalz bildet einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch). — $Ag_2.\bar{A}$ Mikroskopische Blättchen (MILLER). Ist in siedendem Wasser fast unlöslich, das saure Salz darin leicht löslich.

Oxyisophtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Homosalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_7H_6.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 11, 828). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung und Sublimation bei 216—218°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Aether. Wird von Salzsäure bei 110° in CH_3Cl und (v-)Oxyisophtalsäure zerlegt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_5$. Nicht destillirbares Oel (MILLER).

4. (s-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O(CO_2H:CO_2H:OH = 1:3:5)$. *Bildung.* Durch Schmelzen von (s-)Isophtalsulfonsäure mit (10 Thln.) Kali (HEINE, *B.* 13, 494) oder von Rufigallussäure mit (6 Thln.) KOH (SCHREDER, *M.* 1, 437). — Nadeln. Schmelzp.: 284—285° (H.), 288° (cor.) (LÖNNIES, *B.* 13, 705). Löslich in 3280 Thln. Wasser von 5° (L.), leicht in heifsem Wasser und in Alkohol und Aether. Sublimirt fast unzersetzt in Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe oder gelbbraune Färbung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Phenol. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich in Wasser (SCHREDER). — Das in kleinen Prismen krystallisirende Zinksalz scheidet sich langsam aus, ist aber, einmal ausgefällt, fast unlöslich in Wasser (L.). — $Cu_3(C_8H_3O_5)_2 + 4H_2O$. Grünes, unlösliches Krystallpulver (SCH.). — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (HEINE).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5)_2.C_8H_4O_5$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 103° (H.).

5. **Oxyterephtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:OH = 1:4:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoterephtalsäure mit salpetriger Säure (BURKHARDT, *B.* 10, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Bromterephtalsäure (FISCHLI, *B.* 12, 621), p-Xylenol, Carvakrol, Thymol (JACOBSEN, *B.* 11, 570), m-Oxy-p-Toluylsäure (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) und von Rufigallussäure (SCHREDER, *M.* 1, 439). — *Darstellung.* Man löst Amidoterephtalsäure in Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an, giebt die theoretische Menge Kaliumnitrit hinzu und kocht (BURKHARDT). — Pulver, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Sublimirt zum Theil unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive violettrothe Färbung. Spaltet sich bei der Destillation mit Sand in CO_2 und Phenol. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in CO_2 und m-Oxybenzoësäure (BURKHARDT), während beim Schmelzen mit viel Natron wesentlich Salicylsäure und nur wenig m-Oxybenzoësäure gebildet wird (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1260).

Salze und Ester: BURKHARDT. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert im Exsiccator $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3)_2.C_8H_4O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Leicht löslich in Alkalien.

Acetyldimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Dimethylesters mit Acetylchlorid. — Blumenkohlähnliche Drusen. Schmelzp.: 76°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyterephtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 828). Bei der Oxydation von Thymolmethyläther mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, J. 1879, 519). — Kleine Prismen aus Wasser). Schmelzp.: 277—279°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser und in Aether. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in CH_3Cl und Oxyterephtalsäure.

Oxyterephtaläthyläthersäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thymoläthyläther mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI). —

Schmelzp.: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, kaum löslich in Aether und Benzol, etwas besser in Alkohol.

Dinitrooxyterephtalsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von 2 Thln. Oxyterephtalsäure mit 15 Thln. rauchender (nicht rother) Salpetersäure und 22,5 Thln. Pyroschwefelsäure (BURKHARDT, *B.* 10, 1273). — Grofse, goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Aether extrahirbar. — $Ca.C_8H_2N_2O_9$. Gelb, krystallinisch schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_8H_3N_2O_9)_2$. Gelbes Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_2N_2O_9 + 2H_2O$. Blutrothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_3N_2O_9$. Gelbes Krystallpulver, in Wasser ziemlich leicht löslich.

6. **Quercimerinsäure** $C_8H_6O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. Kali, bis die Masse nicht mehr schäumt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). — Körner oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösungen. Wird durch Bleizucker gefällt.

7. **Noropiansäure** $(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 1^1/_2H_2O(COH:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH)CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (WRIGHT, *J.* 1877, 770). — Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 171° (cor.). In Wasser leichter löslich als Opiansäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird durch Eisenchlorid tief blaugrün gefärbt. — Das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Noropianmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)CO_2H + xH_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Opiansäure mit conc. Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). — *Darstellung.* Man leitet 2 Tage lang durch eine auf 100° erhitzte Lösung von 50 g Opiansäure in 600 ccm starker Salzsäure Salzsäuregas, bis beim Erkalten keine Opiansäure mehr auskrystallisirt. Dann verdampft man die Lösung auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ des Volumens, löst die ausgeschiedene Säure in Wasser, neutralisirt genau mit NH_3 und giebt $BaCl_2$ hinzu. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, den man abfiltrirt, und das Filtrat gesteht nun, auf Zusatz von mehr NH_3, zu einer gelblichgrünen Gallerte von methyläthersaurem Salz. Dieses wird abgesogen und durch H_2SO_4 zerlegt (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 353). — Lange Prismen; dicke, glasglänzende Säulen oder perlmutterglänzende Blättchen. Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, das an der Luft leicht entweicht. Die bei 100° getrocknete, wasserfreie Säure schmilzt bei 154° (P.). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — $Ba.C_9H_6O_5 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $BaCl_2$ und viel NH_3 (P.). Wandelt sich bei mehrtägigem Stehen, unter Wasser, in körnige Krystalle um.

Noropiandimethyläthersäure (Opiansäure) $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 353). *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 1), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 193) oder mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 37). — *Darstellung.* In eine kochende Lösung von Narkotin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wird so lange Braunstein eingetragen, als noch Gasentwicklung erfolgt. Dann wird siedendheifs filtrirt und die auskrystallisirte Opiansäure aus Wasser umkrystallisirt. Durch Natriumhypochlorit kann sie völlig entfärbt werden (WÖHLER). Oder man leitet durch eine kochende Lösung von 1 Thl. Opiansäure in 20 Thln. Wasser 2—3 Stunden lang salpetrige Säure, lässt erkalten, löst die auskrystallisirte Säure in wenig heifsem Wasser und etwas H_2SO_4 und setzt $KMnO_4$ hinzu, bis die Lösung weingelb wird (PRINZ). — Sehr dünne, feine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 145° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323). Zersetzt sich nicht beim Schmelzen. Geht durch Oxydation in Hemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ über (WÖHLER) und durch Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zink und Schwefelsäure) in Mekonin $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1863, 446). Wird von salpetriger Säure nicht verändert; mit conc. Salpetersäure entstehen Nitroopiansäure, Nitrohemipinsäure und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{10}H_{10}NO_8$ (?), der aus heifsem Eisessig in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Alkohol und Wasser unlöslich ist und sich in Natronlauge erst beim Kochen löst (PRINZ). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches mit Alkohol Opiansäureester liefert und beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Mekonin übergeht (P.). Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Kalilauge in Mekonin und Hemipinsäure. $2C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 332). Beim Erhitzen mit HCl oder HJ werden CH_3Cl (resp. CH_3J) und Noropianmethyläthersäure gebildet. Beim Erwärmen mit viel Vitriolöl entsteht das Anthracenderivat Rufiopin $C_{14}H_8O_6$. Bei der Destillation mit Natronkalk wird Methyl-

vanillin $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ erhalten. Verbindet sich mit Basen und, nach Art der Aldehyde, mit NH_3, SO_2, H_2S.

Salze und Derivate: WÖHLER. — $Ba(C_{10}H_9O_5)_2$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Säulen. Schmilzt bei 150°. — $Ag.\bar{A} + xH_2O$. Kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5.C_{10}H_9O_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen einer alkoholischen Opiansäurelösung mit SO_2. — Feine Prismen. Schmelzp.: 92,2° (ANEERSON, *A.* 86, 194). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Opiammon $C_{20}H_{19}NO_8$. *Bildung.* Opiansäure verbindet sich direkt mit NH_3 zu krystallisirtem opiansaurem Ammoniak. Wird aber die Lösung verdunstet, so hinterbleibt Opiammon. $2C_{10}H_{10}O_5 + NH_3 = C_{20}H_{19}NO_8 + 2H_2O$. — Gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löst sich sehr langsam und nicht ohne Zersetzung in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in NH_3 und Opiansäure. Wird von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert; beim Kochen mit Alkalien entweicht NH_3, und es bilden sich Opiansäure, sowie eine stickstoffhaltige, gelbe Säure (Xanthopensäure).

Opianschweflige Säure $C_{10}H_{10}O_5.H_2SO_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heiſse, wässrige Opiansäurelösung. — Krystallinisch. Wird, in reinem Zustande, schon durch Wasser zersetzt. — $(C_{10}H_{10}O_5.HSO_3)_2Ba + 3H_2O$. Rhomboëdrische Tafeln, wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Thioopiansäure $C_{10}H_{10}O_4S = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHS).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Einleiten von H_2S in eine siedende, wässrige Lösung von Opiansäure. — Fällt als gelbes, amorphes Pulver nieder. Die bei niederer Temperatur gebildete Thioopiansäure krystallisirt aus Alkohol in feinen, blassgelben Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien, die Lösung enthält aber, nach einiger Zeit, Alkalisulfid. — $Ag.C_{10}H_9SO_4$. Braungelber Niederschlag, der bald Ag_2S abscheidet.

Condensationsprodukt der Opiansäure $C_{40}H_{38}O_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Opiansäure über ihren Schmelzpunkt (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 65). — Krystalle (aus Alkohol).

Chlornoropiansäure $C_8H_5ClO_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7ClO_5 = (CH_3O).C_6HCl(OH)(CHO).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 3 Thln. $KClO_3$ in eine Lösung von 1 Thl. Noropianmethyläthersäure in kalter, conc. Salzsäure (PRINZ). — Groſse, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Liefert beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl Chloranil.

Dimethyläthersäure (Chloropiansäure) $C_{10}H_9ClO_5 = (CH_3O)_2.C_6HCl(CHO).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Opiansäure in heiſser, conc. Salzsäure mit $KClO_3$ (PRINZ). — Glänzende, kleine Nadeln (aus Wasser). Die Salze krystallisiren leicht.

Brompiansäure $C_{10}H_9BrO_5 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 192°. In Wasser schwerer löslich als Opiansäure (P.).

Nitronoropiansäure $C_8H_5(NO_2)O_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7NO_7 + H_2O = CH_3O.C_6H(NO_2)(CHO)(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Noropianmethyläthersäure mit verdünnter Salpetersäure. — Krystalle.

Dimethyläthersäure (Nitroopiansäure) $C_{10}H_9NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CHO).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrohemipinsäure und wenig eines in Wasser unlöslichen Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$, beim Eintragen von 1 Thl. Opiansäure in 1 Thl. höchst conc. Salpetersäure (PRINZ). Man lässt das Produkt 1 Stunde lang stehen, wäscht dann mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus heiſsem Wasser um. — Hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 166°. Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure keine Nitrohemipinsäure. Wird von Zinnchlorür zu Azoopiansäure reducirt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_8NO_7 + 3H_2O$. Groſse, dicke, durchsichtige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Groſse, gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_7 = C_{10}H_8NO_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (P.). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 96°. Löslich in CS_2 und in heiſsem Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Wird schon von kochendem Wasser verseift.

Azoopiansäure $C_{20}H_{18}N_2O_{10} = (CH_3O)_2.C_6H(CHO)(CO_2H)N:N.C_6H(CHO)(OCH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Nitroopiansäure mit salzsaurem Zinnchlorür (PRINZ). — Lange, feine Nadeln (aus heiſsem Wasser). Zersetzt sich bei etwa 184°. Löslich in heiſsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (von 80%). Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert beim Auflösen in rauchender Salzsäure eine in Prismen krystallisirende Verbindung mit HCl, die aber beim Trocknen über H_2SO_4 alle Säure verliert. Brom wirkt substituirend. Von Natriumamalgam wird Azoopiansäure, in alkalischer Lösung, nicht angegriffen. Liefert beim Kochen mit Barytwasser Amidohemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. — $Ba.C_{20}H_{16}N_2O_{10} + 6H_2O$. Feine Nadeln.

8. **Isonoropiansäure** $(OH)_2.C_6H_2(COH).CO_2H(CO_2H : OH : OH : COH = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Durch 3—4stündiges Erhitzen von 1 Thl. Aldehydovanillinsäure mit 22 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 10, 400). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die aus dem Benzol auskrystallisirte Säure aus Wasser umkrystallisirt. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung etwas über 240°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Soda in violettroth übergeht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in röthlichgelb übergeht.

Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OH : COH = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillin, beim Kochen von (1 Mol.) Vanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit (5 Mol.) Aetznatron (gelöst in der doppelten Menge Wasser) und (1 Mol.) Chloroform. $C_8H_6O_4.Na_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_9H_6O_5.Na_2 + 3NaCl + 2H_2O$ (TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 9, 1280). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 221—222°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem. Löslich in Aether; wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig rothviolette Färbung. Löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Reducirt Silberlösung nur nach Zusatz von NH_3.

Die Constitution der Aldehydovanillinsäure ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei der Synthese von Aldehyden aus Phenol oder Phenolsäuren, die Aldehydgruppe COH sich stets in die o- oder p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols begiebt. Da nun in der Vanillinsäure $(CO_2H : OCH_3 : OH = 1:3:4)$ die p-Stelle schon besetzt ist, so kann sich die CHO-Gruppe nur neben das Hydroxyl lagern. In der Aldehydovanillinsäure stehen also CHO und OH in derselben Stellung wie im Salicylaldehyd. Damit stimmt auch das Verhalten der Aldehydovanillinsäure gegen Alkalien und Eisenchlorid überein.

Salze und Derivate: TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 10, 395. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag. Aldehydovanillinsäure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3.C_9H_7O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure mit Jodmethyl, Kali und Holzgeist. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Löslich in kohlensauren Alkalien. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und Aldehydovanillinsäure gespalten.

Isopiansäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aldehydovanillinsäure mit KOH, Jodmethyl und Holzgeist, neben Aldehydovanillinsäuremethylester (TIEMANN, MENDELSSOHN, *B.* 10, 397). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bildet mit $NaHSO_3$ ein schwer lösliches Doppelsalz. — Das Bleisalz ist krystallinisch; schwer löslich in Wasser. — Das Kupfersalz ist ein bläulichweifser, das Silbersalz ein beständiger, weifser Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3.C_{10}H_9O_5$. Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnter Alkalilauge. (Unterschied und Trennung von Aldehydovanillinsäuremethylester.)

9. **Dioxybenzoylcarbonsäure** (Veratroylcarbonsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H(CO : OH : OH = 1:3:4)$. **Dimethoxylbenzoylcarbonsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2O_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit Chamäleonlösung bei 80—90° (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 11, 142). — Feine Nadeln (aus trocknem Benzol). Krystallisirt bei Gegenwart von Wasser in wasserhaltigen, prismatischen Tafeln, welche rasch verwittern. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 100°, die entwässerte Säure bei 138—139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Oxydationmitteln in Veratrumsäure übergeführt. Giebt beim Schmelzen mit Kali glatt Protokatechusäure. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

2. Säuren $C_9H_8O_5$.

1. o-o-**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2(CO_2H : OH : CO_2H : CH_3 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Oxytrimesinsäure, beim Schmelzen von (s-)Mesitol $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ mit Kali und beim Schmelzen von o-Oxymesitylensäure mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 285). Die beim Schmelzen von Mesitol mit Kali erhaltenen Säuren werden mit Wasser destillirt, so lange flüchtige Säuren übergehen, der Rückstand mit $BaCO_3$ gesättigt, die Lösung eingedampft und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Hierbei bleibt oxytrimesinsaures Baryum ungelöst, während das Oxyuvitinsalz in Lösung geht. — Lange

Nadeln (aus Wasser). Erweicht und zersetzt sich theilweise bei 225—235°. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,13 Thle. und bei Siedehitze 5,2 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Kohlenwasserstoffen. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in CO_2 und p-Kresol (J., *A.* 206, 196). — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. — Das krystallinische Cadmiumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_9H_6O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (JACOBSEN). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

2. o-p-(α-)**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:OH:CH_3 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Amidouvitinsäure mit salpetriger Säure (BÖTTINGER, *A.* 189, 147; *B.* 13, 1934). Beim Schmelzen von Uvitinsulfonsäure oder Sulfaminuvitinsäure mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 187; HALL, REMSEN, *Am.* 2, 137). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 278° (J.); 294—295° (H., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, schwer in Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv (violett-) roth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° o-Kresol. — $Ca(C_9H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Nadeln; mäßig löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ca.C_9H_6O_5 + 2H_2O$. Krystalle (J.). Hält $4H_2O$ (HALL, REMSEN). — $Ca_3(C_9H_5O_5)_2$. Amorph, fast unlöslich (J.). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Flockiger Niederschlag; wandelt sich beim Kochen oder bei längerem Stehen in mikroskopische Nadeln um (B.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_9H_6O_5$. Große, spießige Nadeln (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 128° (J.); 129—130° (B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_5 + H_2O = (C_2H_5).C_9H_7O_5$. *Darstellung.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxyuvitinsäure mit HCl (JACOBSEN). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_{11}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3. β-**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus β-Amidouvitinsäure und salpetriger Säure (BÖTTINGER, *A.* 189, 181). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, ziemlich löslich in siedendem Chloroform (BÖTTINGER, *A.* 13, 1934). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Kurze Prismen, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Vielleicht ist diese Säure identisch mit o-o-Oxyuvitinsäure (S. 1579).

4. m-**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:OH:CH_3 = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chloroform (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 7, 929), Chloral, CCl_4 oder Trichloressigäther (O., PF., *B.* 8, 884) auf Natriumacetessigester entsteht der Aethylester dieser Säure. $2C_2H_9O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CHCl_3 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2 + 3HCl + H_2O$ (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 321). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. blankes Natrium in 10 Thln. trocknem Essigäther und giebt, nach völliger Lösung, allmählich Chloroform hinzu. Das Reaktionsprodukt wird so lange mit Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Säure kein Oel mehr ausfällt. Dann säuert man mit HCl an und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Für die Bildung des Diäthylesters ist die Gegenwart von Natriumalkoholat, im übersprünglichen Gemische, durchaus nothwendig. — Dünne Nadeln. Wird gegen 290° weich und zersetzt sich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung. Wird von $KMnO_4$ oder von Chromsäuregemisch zu Hydroxybenzoësäure $C_7H_8O_8$ oxydirt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Kresol. — $K_2.C_9H_6O_5 + H_2O$. — $Ca.C_9H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Amorpher, grünlicher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_9H_6O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl (O., P., *B.* 8, 885). — Gelbliche Tafeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar.

Chlorid $C_9H_6O_3Cl_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Oxyuvitinsäure mit (3 Mol.) PCl_5 auf 180—200° entstehen Chloride, die mit Wasser wieder Oxyuvitinsäure liefern. Aus der von dieser Säure abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Concentriren Anhydrooxyuvitinsäure $C_{18}H_{14}O_9$ in langen, glänzenden Nadeln. Sie ist eine zweibasische Säure (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886).

5. o-p-**Homoisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:CH_3:OH = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Xylidinsulfonsäure $CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2$ mit conc. Salzsäure auf 220° (JACOBSEN, *B.* 14, 2115). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung nahe über 270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

6. **Säure aus Berberin** $C_8H_8O_5 + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Berberinsäure $C_8H_8O_4$, beim Schmelzen von Berberin mit Kali (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether (Unterschied von Berberinsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $Pb.C_8H_6O_5$.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. o-**Benzhydrylessigcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558 u. 2200). Beim Auflösen des Anhydrids in Baryt oder Alkalien entstehen Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure. — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in ihr Anhydrid überzugehen. Erhitzt man ihre Salze auf 220—240° oder dampft man direkt das Anhydrid mit Alkalilauge ein, so entstehen Salze der o-Zimmtcarbonsäure. $Ba.C_{10}H_8O_5 = Ba.C_{10}H_6O_4 + H_2O$. Umgekehrt wandelt sich die o-Zimmtcarbonsäure, beim Schmelzen, in das isomere Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ um. — $Ba.C_{18}H_8O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2.CO_2H\\ CO\!>\!O\end{matrix}\right. + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Verliert das Krystallwasser im Vacuum oder bei 100°. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Brom oder Wasserstoff. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Seideglänzende Nadeln.

2. **Benzyltartronsäure** $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Zimmtsäure, beim Behandeln von Benzylchlormalonsäureester $C_7H_7.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Kalilauge, oder besser mit Baryt (CONRAD, *A.* 209, 245). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 143° und zerfällt dabei in CO_2 und Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. — Das Calciumsalz ist unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

3. **Larixinsäure** *Vorkommen.* In der Rinde von dünnen Zweigen der höchstens 20—30 Jahre alten Bäume von Pinus Larix *L.* (Lärchenbaum) (STENHOUSE, *A.* 123, 191). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Rinde wird anhaltend und wiederholt mit Wasser bei 80° ausgezogen, die wässrigen Auszüge bei 80° zum Syrup verdunstet und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat concentrirt man bei höchstens 80° und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Sublimation. — Sublimirt in glänzenden, monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 153°. Sublimirt schon bei 93°. 1 Thl. Säure löst sich in 87,88 Thln. Wasser von 15°, sehr leicht in siedendem Wasser; löslich in Alkohol und weniger leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, beim Verdunsten über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Giefst man Barytwasser in eine überschüssige, conc., wässrige Lösung der Säure so entsteht ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der durch CO_2 völlig zerlegt wird.

4. **Plumeriasäure.** *Vorkommen.* An Kalk gebunden im Milchsafte der Plumeria acutifolia *Poir.* (OUDEMANS, *A.* 181, 154). — *Darstellung.* Der eingetrocknete Milchsaft wird zunächst mit Ligroïn behandelt und das Unlösliche mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Man verdunstet den sauren Auszug, zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle mit Potasche, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure wird dann noch aus Wasser umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 139° und zersetzt sich gleich darauf. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Chloroform. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure und eine zweibasisch-dreiatomige Säure $C_9H_8O_4$ (oder $C_{11}H_{10}O_5$), die unzersetzt in feinen Nadeln sublimirt, sich schwer in Wasser löst und erst oberhalb 240° schmilzt. Von Natriumamalgam wird Plumeriasäure in Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$ übergeführt. Bei der trocknen Destillation treten Essigsäure und, wie es scheint, Zimmtaldehyd auf. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. — $K_4.C_{10}H_6O_5 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Abdampfen der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat. — Grofse, monokline, sehr zerfliefsliche Krystalle. — $Ca(C_{10}H_9O_5)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Säure mit dem sekundären Salz. — Kleine Krystalle. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. — $Ca.C_{10}H_8O_5 + 5H_2O$. Findet sich im Milchsafte der Plumeria. Rhombische Krystalle. Löslich in 400 Thln. von 20°. — $Ca_3(C_{10}H_7O_5)_2 + 8H_2O$. Kleine Prismen. Wird durch Versetzen des sekundären Salzes mit Kalkwasser erhalten. Krystallisirt auch mit

$10H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5 + H_2O$. Krystallpulver, kaum löslich in Wasser; — $Ag_3.C_8H_7O_5 + H_2O$. Nadeln.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_5$.

1. **Cotarninsäure.** *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter Salpetersäure. $C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + CH_3.NH_2$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 335). Entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin (?) (ANDERSON, *A.* 86, 292). Entsteht nicht bei der Oxydation von Cotarnin (WRIGHT, *Soc.* 32, 525), sondern wahrscheinlich nur durch Oxydation einer Beimengung des Cotarnins (GERICHTEN, *B.* 13, 1638). — Leicht löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird durch Bleizucker völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser.

2. **Sinapinsäure.** *Bildung.* Sinapin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Sinapinsäner und Cholin. $C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + C_5H_{15}NO_2$ (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 19). — KleinePrismen. Schmilzt zwischen 150—200°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Aether. Die Salze sind meist schwer löslich und sehr unbeständig. Das Kalisalz zersetzt sich rasch an der Luft; es giebt mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$ (bei 110°). Ziemlich beständiger Niederschlag.

3. **Brenzhydrylpropioncarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt. Dieses entsteht beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1681). — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser, Entfernen des freien Baryts durch CO_2 und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-C_2H_4.CO_2H\\CO>O\end{matrix}\right.$. Glasglänzende Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem, leicht in Alkohol u. s. w. Zerlegt kohlensaure Salze. — $Ba(C_{11}H_9O_4)_2$. Durch Sättigen des Anhydrids mit $BaCO_3$. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Körnig-krystallinische Fällung.

4. **Säure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_7H_6O + Na_2.C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. — Beim Zerlegen der Salze mit Mineralsäuren wird sofort das **Anhydrid** $C_{11}H_{10}O_4$ erhalten. Dieses krystallisirt, schmilzt bei 100° und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$. Das Anhydrid verhält sich wie eine einbasische Säure; durch längeres Kochen mit Basen liefert es aber Salze $Me_2.C_{11}H_{10}O_5$.

5. Säure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim E[illegible]hitzen von Bittermandelöl mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf [illegible] 130° (FITTIG, *B.* 14, 1825). $C_7H_6O + Na_2.C_5H_6O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{12}H_{12}O_4 +$ [illegible] H_3O_2.

Das **Anhydrid** $C_{12}H$[illegible] [illegible]ldet Krystalle, die bei 177° schmelzen. Es zerfällt bei der trocknen Destillation [illegible], und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$. Das Anhydrid verbindet sich nicht mit Bro[illegible] [illegible]r mit HBr entsteht eine Säure $C_{12}H_{13}BrO_4$. Mit Basen bildet das Anhydrid Salze [illegible] $.C_{12}H_{11}O_4$ und durch mehr Base Salze $Me_2.C_{12}H_{12}O_5$.

6. Säuren $C_{14}H_{18}O_5$.

1. **Filixsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzel von Aspidium Filix mas (LUCK, *A.* 54, 119). — *Darstellung.* Das officinelle (wurmtreibende) Extractum filicis wird durch dreitägiges Maceriren der gepulverten und getrockneten Wurzel mit 3 Thln. Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges erhalten. Nach längerem Stehen scheidet sich daraus Filixsäure ab, die man abpresst, in wässrigem Alkohol, unter Zusatz von Potasche, löst und dann mit verd. Essigsäure fällt. Sie wird aus Aether umkrystallisirt (GRABOWSKI, *A.* 143, 279). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Buttersäure und Phloroglucin. $C_{14}H_{18}O_5 + 2H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3$. Dampft man die Lösung der Filixsäure in conc. Kalilauge nur so weit ab, dass sie breiig wird, so entsteht ein Körper $C_{10}H_{12}O_4$, wahrscheinlich Phloroglucin-Monobutyrat. $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_4H_8O_2$. Aus Phloroglucin und Butyrylchlorid entsteht keine Filixsäure. — $Pb(C_{14}H_{17}O_5)_2$.

Chlorfilixsäure $C_{14}H_{17}ClO_5$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trocknem Chlor

über gelinde erwärmte Filixsäure (LUCK, *Gm.* 7, 1064). — Amorph, gelbbraun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $Pb(C_{14}H_{18}ClO_5)_2$. Niederschlag.

Trichlorfilixsäure $C_{14}H_{15}Cl_3O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor durch Wasser, in welchem Filixsäure vertheilt ist (LUCK). — Amorph, gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_{14}H_{14}Cl_3O_5)_2$. Niederschlag.

2. **Hydroxydibenzoësäure.** *Bildung.* Hydroxybenzylursäure (S. 1156) zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Benzylalkohol, Glycin und Hydroxydibenzoësäure. $2C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2C_7H_8O + 2C_2H_5NO_2 + C_{14}H_{18}O_5$ (OTTO, *A.* 134, 330). — Die freie Säure oxydirt sich äufserst leicht an der Luft.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_{16}O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OTTO). — Flüssig. Siedep.: 205—207°. Schwerer als Wasser. Von äufserst widerlichem Geruche. Unlöslich in Wasser.

CXXXV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Säure $C_8H_4O_5$.

Methyläthersäure (Opinsäure) $C_9H_8O_5 + 2H_2O = CH_3O.C_8H_3O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von HJ auf Hemipinsäure. $C_{10}H_{10}O_6 + HJ = C_9H_8O_5 + CH_3J + H_2O$ (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde Hemipinsäure mit etwas ganz conc. Jodwasserstoffsäure bis sich Gasblasen entwickeln, dann schwenkt man um bis die Gasentwickelung aufhört, erwärmt hierauf wieder u. s. f. Die meiste Jodwasserstoffsäure wird durch HgO entfernt und die Lösung eingedampft. — Lange Prismen. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, nur spurenweise in Aether. Wird durch Eisenchlorid bläulich-violett gefärbt. Wird bei 105° zähe und schmilzt vollständig bei 148°. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Ist wahrscheinlich das Anhydrid der zweibasisch-vieratomigen Norhemipinmethyläthersäure $C_9H_8O_6 = C_6H_2(OCH_3)(OH)(CO_2H)_2$.

2. Säure $C_9H_6O_5$.

Bildung. Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln des Oxychinons $C_{16}H_9(OH)O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BREUER, ZINCKE, *B.* 14, 1897). — *Darstellung.* Man löst 10 g des Oxychinons in Natron und $^1/_2$ l Wasser auf, setzt 17 g $MnKO_4$ allmählich hinzu und erwärmt auf 100°. Man versetzt die Lösung mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden; erst krystallisirt das Salz der Säure $C_9H_6O_5$. — Oel, das sehr langsam krystallinisch erstarrt und dann bei 177—197° schmilzt. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in $CHCl_3$. Liefert beim Erhitzen nur Phtalsäureanhydrid. — $K_2.C_9H_4O_5$. Feine Nadeln oder Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_4O_5 + 2H_2O$. Grofse, hexagonale Tafeln (aus Wasser). Bleibt bei 300° unverändert. — $Cu.C_9H_4O_5 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Dicke, blau[illegible], l[illegible]icht lösliche Krystalle. — $Ag_2.C_9H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

3. Säuren $C_{10}H_8O_5$.

1. **Benzoylessig-o-Carbonsäure** $C_{10}H_8O_5 + H_2O = CO_2$[illegible]$_4.CO.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$, in überschüssiger k[illegible]tronlauge gelöst, nimmt Wasser auf. Säuren fällen aus der Lösung Benzoylessi[illegible]arbonsäure. Die Phtalylessigsäure ist daher als Anhydrid dieser Säure aufzufasse[illegible]ABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1553). — Glasglänzende, breite Nadeln (aus Wasser). Sc[illegible]milzt unter Gasentwickelung bei 90° und zerfällt dabei in CO_2, Wasser und Acetophenoncarbonsäure $C_9H_6O_3$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt diese Zerlegung. — $Ag_2.C_{10}H_6O_5$. Feinkörnig-krystallinischer Niederschlag.

2. **Chloroxynaphtalinsäure** $C_{10}H_7ClO_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure. $C_{10}H_8 + 3ClHO_2 = C_{10}H_7ClO_5 + 2HCl + H_2O$ (HERMANN, *A.* 151, 63). — *Darstellung.* Eine bei 80° bereitete Lösung von 128 g Naphtalin in 600 g reiner Schwefelsäure wird mit 600 g Wasser verdünnt, 128 g Naphtalin hinzugefügt und innerhalb 5 Tagen, in sehr kleinen Portionen, 368 g gepulvertes Kaliumchlorat zugesetzt, so dass das Gemisch nie über 40° warm wird. Ist alles Gas verschwunden, so wird die abgeschiedene butterartige Masse wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, die wässrigen Auszüge mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand in Benzol aufgenommen. In dem Benzol lösen sich Chloroxynaphtalinsäure und etwas Phtalsäure. — Syrup, ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser, und rascher beim Behandeln mit Baryt, in Dioxynaphtalinsäure $C_{10}H_8O_6$ über.

4. **Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure** $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ in überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1680). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Wasser und Phtalylpropionsäure.

5. **Säure** $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH:CH.CHO$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugetinmethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$ mit $KMnO_4$ (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3). — Schmelzp.: 162—163°.

6. **Benzylacetsuccinsäure** $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3.CO.C(C_7H_7)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure $(C_2H_5)_2.C_{13}H_{12}O_5$ entsteht aus Acetsuccinsäureester $C_2H_3O.CH\langle{}^{CH_2.CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$, Natriumalkoholat und Benzylchlorid (CONRAD, *B.* 11, 1058). — Siedep.: 310°; spec. Gew. = 1,088 bei 15° (gegen Wasser von 16,5°).

CXXXVI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. **α-Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$ s. Salicylaldehyd.

2. **Dehydrocholalsäure** $C_{25}H_{36}O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholalsäure mit CrO_3 und Eisessig (HAMMARSTEN, *B.* 14, 71). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine 10—15procentige Lösung krystallisirter Cholalsäure in Eisessig mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 in Eisessig, so dass das Gemisch nicht über 40—50° warm wird, dann fällt man mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda, fällt die Lösung mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus siedendem Wasser um. — Feine, mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und noch schwerer in Aether. Rechtsdrehend. Schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Natriumamalgam erzeugt eine krystallisirte Säure. — Einbasisch. — $Na.C_{25}H_{35}O_5$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, in warmem weniger als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gleicht dem Calciumsalz, ist aber leichter in Wasser löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 110°). Kleine, äufserst dünne Schuppen; in Wasser fast unlöslich. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 115°). Kleine Säulen; in Wasser sehr schwer löslich. — Das Silbersalz schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methylester $C_{26}H_{38}O_5 = CH_3.C_{25}H_{35}O_5$. *Darstellung.* Aus dem Bleisalz mit CH_3J (bei 115°) (H.). — Feine Nadeln und vierseitige Prismen. Löslich in Alkohol (H.).

Aethylester $C_{27}H_{40}O_5 = C_2H_5.C_{25}H_{35}O_5$. Gleicht dem Methylester (H.).

CXXXVII. Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. **Morin** oder **Morinsäure** $C_{12}H_8O_5$ — s. Gerbstoffe.

2. **Euxanthonsäure** $C_{13}H_{?}O_{?}$ — s. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$.

3. **Anisilsäure** $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Anissäure, beim Kochen von Anisil $CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$ mit alkoholischem Kali (BOESLER, *B.* 14, 327). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig CO_2 und Dioxybenzophenondimethyläther. — $Ba(C_{16}H_{15}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

CXXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. **Säure** $C_{11}H_4O_5$ — s. Graphitsäure $C_{11}H_4O_6$.

2. **Säuren** $C_{14}H_{10}O_5$.

1. **Säure aus Amidobenzoësäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Amidobenzoësäure

beim Kochen von Diazoamidobenzoësäure mit Ammoniak. $2C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = N_4 + C_{14}H_{10}O_5 + 2C_7H_7NO_2$ (GRIESS, *A.* 117, 37). — Krapprothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen braune, amorphe Niederschläge.

2. **Dioxybenzoylbenzoësäure** (Resorcinphtaleïn) $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Fluoresceïn mit (3 Thln.) Natron, bis die Masse bräunlich gelb wird. $O\langle^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle C\langle^{C_6H_4}_{O}\rangle CO + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_4(OH)_2$ (Resorcin) (BAEYER, *A.* 183, 23). — Grofse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Geht beim Erhitzen, für sich oder mit Resorcin, in Fluoresceïn über.

Dibromresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5 = (OH)_2.C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromresorcin, beim Erhitzen von (1 Thl.) Tetrabromfluoresceïnkalium mit (20 Thln.) Natronlauge (von 50%) auf 140° (BAEYER, *A.* 183, 56). — Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 218—220°. In Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich. Natriumamalgam entzieht alles Brom.

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. **Benzhydrylisophtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ zu zerfallen. Dieses erhält man bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine wässrig-alkoholische Lösung der Benzoylisophtalsäure $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (ZINCKE, *B.* 9, 1763).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = \overset{C_6H_5.CH.C_6H_3.CO_2H.}{\underset{O—CO}{}}$ Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem, absol. Alkohol. Einbasische Säure. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali entstehen Salze $C_{15}H_{10}O_5.Me_2$, welche aber nur in alkoholischer Lösung bestehen. Durch Wasser werden sie sofort in freies Alkali und Salze des Anhydrides $C_{15}H_9O_4.Me$ zerlegt. — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte gefällt, die bei längerem Stehen körnig wird. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in verdünntem Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_4$. Pulvriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Glänzende Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 114—115° (ZINCKE).

2. **Benzhydrylterephtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine Säure $C_{15}H_{10}O_4$, offenbar das Anhydrid der Benzhydrylterephtalsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — $Ca(C_{15}H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Körniges Pulver.

4. Lobarsäure $C_{17}H_{18}O_5$. *Vorkommen.* In Lobaria adusta *Hoffm.* (vom Fichtelgebirge), einer dunkeln Flechtenvarietät Parmelia saxatilis, β-phaeotropa *Wallr.* (KNOP, *J.* 1872, 806). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol kochend gelöst und mit etwas Benzol versetzt. — Warzenförmige Conglomerate. Unlöslich in Wasser und Barytwasser, löslich in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Ammoniak.

5. Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$ (?). *Vorkommen.* Im Guajakharze (HADELICH, *J.* 1862, 466). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung der Alkalisalze der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. Die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung Gegangene durch CO_2 zerlegt. Die freie Guajakonsäure wird durch Auflösen in Aether von einem mitgefällten Harze befreit. — Amorph. Schmelzp.: 95—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure. Linksdrehend. Zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Calcium- und Bleisalz sind unlöslich. — $C_{19}H_{20}O_5.PbO$ (?).

6. Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5$ s. S. 1475.

CXXXIX. Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. **Benzoylisophtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ben-

zylisoxylol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (ZINCKE, *B.* 9, 1762). Die rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Toluol oder $CHCl_3$ gereinigt. — Dicke Krusten (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 278—280°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ der Benzhydrylisophtalsäure und durch Natriumamalgam in Benzylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_4$ über. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C_{15}H_8O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. — Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Alkohol (Z.).

Aethylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_8O_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol (Z.).

2. **Benzoylterephtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzylcymol $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_{13}$ mit Chromsäuregemisch (WEBER, *J.* 1878, 402). — Fast unlöslich in Wasser und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 290°. Wird durch Zink und Salzsäure zu Benzhydrylterephtalsäure und durch Natriumamalgam zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_4$ reducirt. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Körnige Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Methylester $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C_{15}H_8O_5$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (W.).

Aethylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_2H_5)_2.C_{15}H_8O_5$. Quadratische Prismen. Schmelzp.: 100 bis 101° (W.).

3. **Benzophenondicarbonsäure** $CO.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Oxydation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ oder von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch, neben Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ (WEILER, *B.* 7, 1185). Man trennt diese beiden Säuren durch Darstellung ihrer Kaliumsalze (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). — Gallertartiger Niederschlag. Schmilzt und sublimirt oberhalb 300°. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5$ (A., C.).

4. **Säuren** $C_{15}H_{10}O_5$ aus $C_{21}H_{20}$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ (Siedep.: 392—396°), welche als Nebenprodukt von der Darstellung des Benzyltoluols (aus Benzylchlorid, Toluol und Zink) erhalten werden, entstehen, neben anderen Körpern, α- und β-Dibenzoylbenzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, die nicht schmilzt und ein leicht lösliches Baryumsalz giebt. — Beim Schmelzen der α-Dibenzoylbenzoësäure $C_{21}H_{14}O_4$ mit Kali wird, neben viel Benzoësäure, eine kleine Menge einer isomeren Säure $C_{15}H_{10}O_5$ gebildet, die auch umschmelzbar ist (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1155).

2. Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei anderen (in Wasser löslichen) Säuren, bei der Oxydation von Durylbenzoyl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562). — Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 85°; wird in höherer Temperatur fest und schmilzt dann bei 173°. Wird durch NH_3 in eine in Wasser unlösliche Säure übergeführt, die ein Krystallpulver bildet, und deren Baryumsalz in Schuppen krystallisirt. — $Ba.C_{17}H_{12}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

3. Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von Abietinsäure mit Natriumamalgam (MALY, *Z.* 1866, 34). — Glänzende Blättchen. Beginnt bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{44}H_{66}O_5 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Calciumsalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in Alkohol löst. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

CXI. Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH).CO_2H$ (OH : CO_2H = 1 : 2 ?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. anthrachinoncarbonsaurem Natrium $Na.C_{15}H_7O_4$ mit 6 Thln. Natron auf 200° (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 83). — Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit gelbrother Farbe und in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat (Unterschied von Anthrachinon) und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Erhitzt man die Säure einige Stunden lang auf

300°, so zersetzt sie sich zum Theil in CO_2 und einen dem Alizarin ähnlichen Körper, der in federfahnenähnlichen Formen sublimirt, bei 265° schmitzt und gebeizte Zeuge nicht färbt. Sublimirt man aber die Säure über erhitztem Asbest, so wird Alizarin gebildet. — Das Baryumsalz ist ein blauer Niederschlag.

2. Säure $C_{16}H_{10}O_5$ — siehe Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ S. 1601.

CXLI. Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

1. Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$. *Bildung.* Durch Behandeln des Anhydrids mit Kalilauge oder durch Kochen von Vulpinsäure mit Kalkmilch (SPIEGEL, *B.* 13, 1631). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215°. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser und Anhydrid. Ziemlich löslich in Wasser und daraus durch Säuren fällbar. Löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; sehr leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure und Phenylglyoxylsäure oxydirt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht, neben CO_2 und anderen Produkten, Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$. — Das neutrale Calciumsalz bildet blassgelbe, schwerlösliche Nadeln. — Die goldglänzenden, hellgelben Blättchen des neutralen Baryumsalzes sind sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$. Lange Nadeln, nicht unzersetzt löslich in heißem Wasser; — $Ag.C_{18}H_{11}O_5$. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von saurem Salz und freier Säure, dem durch Aether die freie Säure entzogen wird. Das saure Salz bildet gelbe, kleine Prismen von großer Beständigkeit.

Monomethylester (Vulpinsäure) $C_{19}H_{14}O_5 = CH_3.C_{18}H_{11}O_5$. *Vorkommen.* In der Flechte Cetraria vulpina (Lichen vulpinus *L.*) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 56; BOLLEY, *J.* 1864, 554). In der an Sandsteinfelsen wachsenden Flechte Parmelia parietina (STEIN, *J.* 1864, 553). — *Darstellung.* 1 Thl. Cetrariaflechte wird mit 20 Thln. lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch digerirt, die erkaltete Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (oder Aether) umkrystallisirt (M., ST.). Die alkoholischen Lösungen verdunstet man zur Trockne, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit HCl (SPIEGEL, *B.* 13, 1629). Oder man versetzt den Kalkauszug mit NaCl und krystallisirt das niederfallende Calciumsalz aus Wasser um (SPIEGEL). — Aus der Parmeliaflechte kann die Säure direkt durch CS_2 ausgezogen werden. — Gelbe Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 148° (SPIEGEL). Zerfällt oberhalb 200° in Holzgeist und Pulvinsäureanhydrid. Löslich in 376 Thln. siedendem und in 200 Thln. kaltem Alkohol (von 80%) (ST.); löslich in 588 Thln. Alkohol (von 90%) bei 17° und in 88,3 Thln. siedendem Alkohol (BOLLEY). Leicht löslich in Aether und noch leichter in $CHCl_3$. Wird von kochendem Ammoniak nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Kalkmilch in Holzgeist und Pulvinsäure und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in CO_2, Holzgeist und Oxatolylsäure $C_{16}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Holzgeist, Oxalsäure und α-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ ein. $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_3(OH) + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. BOLLEY und STEIN erhielten bei der Zerlegung ihrer Vulpinsäure mit Baryt keinen Holzgeist.

Salze: MÖLLER, STRECKER. — $NH_4.C_{19}H_{13}O_5 + H_2O$. Gelbe Krystalle. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_5 = (CH_3)_2.C_{18}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl (SPIEGEL). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 138—139°.

Pulvinäthylestersäure $C_{20}H_{16}O_5 = C_2H_5.C_{18}H_{11}O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SPIEGEL). — Spitze Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen in Weingeist und Pulvinsäureanhydrid.

Acetpulvinsäuremethylester $C_{21}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{10}O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Soda.

Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Vulpinsäure oberhalb 200°; beim Erwärmen von Pulvinsäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 220—221°. Sublimirt in langen Nadeln. Kaum löslich in Alkohol, leichter in heißem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien und in kalter Kali- und Natronlauge. Bleibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 200° unverändert. Beim Versetzen der Lösung von Pulvinsäureanhydrid in Aceton mit Kalilauge entstehen pulvinsaure Salze, mit Ammoniak erhält man aber Pulvinaminsäure. Mit Natriumalkoholaten verbindet sich das Anhydrid zu Pulvinestersäuresalzen.

Pulvinaminsäure $C_{18}H_{13}NO_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Pulvinsäureanhydrid mit einem Gemisch von Ammoniak und Aceton (SPIEGEL). — Gelbe, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. **Phtaleïnsäure** $(C_6H_4.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande, nur das Anhydrid $C_{20}H_{14}O_4$ dieser Säure — Phenolphtaleïn $(C_6H_4.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O\text{——}|}$ ist bekannt (BAEYER, *A.* 202, 68).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln. $2C_6H_6O + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. Durch Behandeln von α-Diamidodiphenylphtalid (S. 1510) mit salpetriger Säure (BAEYER). — *Darstellung.* Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g conc. dest. Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erhitzt 10—12 Stunden lang auf 115—120°. Die heiße Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht als noch Phenolgeruch bemerkbar ist. (In den Waschwässern ist alle unverbundene Phtalsäure enthalten). Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure gefällt und nach dem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Phenolphtaleïn (1 Thl.) wird mit (6 Thln.) absolutem Alkohol und (1/2 Thl.) Thierkohle 1 1/2 Stunden gekocht, die Thierkohle mit (2 Thln.) siedendem Alkohol ausgewaschen, die alkoholischen Lösungen auf 2/3 abdestillirt und durch Zusatz von wenig Wasser erst harzige Beimengungen und dann Phenolphtaleïn fällt. Ausbeute: 75% vom Phtalsäureanhydrid. — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in harzigen Tropfen gefällt, die nach einiger Zeit in ein körniges Krystallpulver übergehen. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, milchig aus, wird aber beim Erwärmen sofort krystallinisch. Wird aus Holzgeist oder Essigsäure in kleinen Krystallen erhalten. Größere, trikline Spieße, bilden sich beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Salzsäure auf 150—200°. Das amorphe Phtaleïn schmilzt unter Wasser bei 100° zu einem Harz; das krystallinische Phtaleïn schmilzt erst bei 250—253°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Das amorphe Phtaleïn löst sich leicht in Aether, das krystallisirte schwer. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, während bei 200° Oxyanthrachinon gebildet wird. Geht beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub in Phenolphtalin $C_{20}H_{16}O_4$ über. Verbindet sich mit Ammoniak bei 170° zu Diimidophtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2$. — Die Lösung des Phtaleïns in freiem oder kohlensauren Alkalien ist in dicken Schicht roth, in dünnen violett. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt, offenbar durch Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_5$. Starke Säuren zersetzen die alkalische Lösung sofort, unter Entfärbung (Phtaleïn als Indicator beim Titriren). Die Lösung des Phtaleïns in NH_3 verliert beim Kochen alles Ammoniak. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Alaun oder $CuSO_4$ freies Phtaleïn gefällt; mit Bleizucker entsteht ein röthlicher Niederschlag, der durch Aether entfärbt wird. Nur das Silbersalz ist ein beständiger violetter Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. Im Phenolphtaleïn sind die beiden Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der p-Stellung.

Phenolphtaleïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (BAEYER). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 143°. Wird durch Lösen in conc. Schwefelsäure sofort in Phenolphtaleïn und Essigsäure gespalten.

Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit (1,8 Thl.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 155—156°. Sublimirt unzersetzt. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich nicht in wässriger Kalilauge, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt aber Lösung ein, wahrscheinlich durch Bildung der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. Beim Schmelzen des Chlorids mit Kali werden Phenol und Benzoësäure gebildet.

Tetrabromphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = \begin{matrix}(C_6H_2Br_2.OH)_2.C-C_6H_4\\ \quad\quad\quad O-CO\end{matrix}$. *Darstellung.* Man mischt 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig und trägt das Gemisch in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein (BAEYER). — Dicke Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die durch überschüssiges

Alkali sofort verschwindet (Bildung der Säure $C_{20}H_{12}Br_4O_5$). Giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl Dibromoxyanthrachinon. Nach BAEYER (*A.* 202, 168) besitzt die Gruppe — $C.C_6H_2Br_2(OH)$ die Constitution C : Br : Br : OH = 1 : 3 : 4 : 5.

Tetrabromphtaleïndiacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (B.). — Kugelige Aggregate (aus Alkohol). Wird durch Kali und Vitriolöl leicht verseift. Schmelzp.: 134°.

Bromrosochinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ | \\ C_6H_2Br_2.O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetrabromphenolphtaleïn (BAEYER). — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 g amorphem Tetrabromphenolphtaleïn in 250 g Vitriolöl wird mit der Lösung von 5 g KNO_3 in 50 g Vitriolöl auf einmal versetzt und unter Abkühlung geschüttelt. Nach 5—15 Min. gießt man die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit Alkohol aus und kocht ihn mit einem Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$. — Stahlblaue Krystalle, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Wandelt sich beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali oder mit $KHSO_3$ um in

Bromhydrorosochinon $C_{12}H_6Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.OH \\ | \\ C_6H_2Br_2.OH \end{matrix}$ (?). Blättchen; sublimirt fast unzersetzt in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 264°. Löslich in Alkohol und Aether; löst sich nicht in warmem Vitriolöl. Geht durch Oxydation wieder in Bromrosochinon über.

Diimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_4.OH)_2.C{<}\begin{matrix} C_6H_4.C:NH \\ NH \end{matrix}{>}$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 10 Thln. wässrigem Ammoniak 3 Stunden lang auf 160 bis 170° (BAEYER, *A.* 202, 112). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 265—266°. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien, aber sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht ein Acetylderivat. Zerfällt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in NH_3 und Phenolphtaleïn (?).

Tetrabromdiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrabromphenolphtaleïn und wässrigem Ammoniak bei 160—180° (BAEYER). — Farblose, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt über 280°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether (der frisch gefällte Körper löst sich leicht in Aether). Fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Wird von alkoholischem Kali in der Hitze zersetzt. Sehr beständig gegen Säuren. Löst sich in Vitriolöl farblos auf.

Tetracetyltetrabromdiimidophtaleïn $C_{28}H_{20}Br_4N_2O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_4N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Tetrabromverbindung mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aceton, Aether, Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Aetzkali erst beim Schmelzen angegriffen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe.

Dibromdinitrodiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_2N_4O_6 = C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Tetrabromdiimidophtaleïn (B.). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich. Giebt ein rothes Kalisalz und ein Acetylderivat.

2. **Säure** $[C_6H_3(OH)_2]C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin, neben dem Anhydride $C_{40}H_{26}O_7$ und einem fluorescirenden Körper (PECHMANN, *B.* 14, 1860). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Benzoylbenzoësäure auf 200°, kocht die Schmelze mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit wenig heißem Alkohol und soviel verdünntem Ammoniak, dass die Lösung eben braun wird. Man erwärmt, unter zeitweiligem Wasserzusatz, bis der Ammoniakgeruch verschwunden, und die Lösung farblos geworden ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit Aceton behandelt, wobei das Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ ungelöst bleibt. Man verdunstet die Acetonlösung und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. Die Behandlung mit $CHCl_3$ und Aceton wird wiederholt. Der fluorescirende Körper bleibt in der Chloroformmutterlauge. Er bildet ein amorphes, chokoladebraunes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löst. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und H_2SO_4 (?).

Anhydrid (Benzolresorcinphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_3(OH)_2.C(C_6H_5){<}\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ O\text{———}| \end{matrix}$. Krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. Chloroform ($C_{20}H_{14}O_4.CHCl_3$) in röthlichen, glasglänzenden Prismen, die sich schwer in $CHCl_3$ lösen. Sie schmelzen bei 113—114° und verlieren dabei das Chloroform, ebenso beim Kochen mit Wasser. Das freie An-

hydrid schmilzt bei 175—176°; es löst sich leicht in Alkohol u. s. w., etwas in Wasser, nicht in Ligroïn. Bei längerem Erhitzen auf 200° liefert es einen in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Körper. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Anthrachinon. In der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung des Anhydrids bewirkt concentrirte Salzsäure eine grüne und blaue Färbung (Bildung von salzsaurem Salz); Wasser fällt aus dieser Lösung unverändertes Anhydrid. Löslich in Alkalien mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Kochen unverändert; mäfsig conc. Kalilauge bewirkt aber, beim Kochen, Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird das Anhydrid zu Dioxytriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_4$ reducirt. Mit Brom entsteht zunächst ein Dibromderivat; durch mehr Brom tritt Spaltung in Benzoylbenzoësäure und Tribromresorcin ein.

Diacetat $C_{24}H_8O_6 = (C_2H_3O_2)_2C_6H_3.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O\text{——}|}$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Dibromderivat $C_{20}H_{12}Br_2O_4 = C_6HBr_2(OH)_2.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids mit (2 Mol.) Brom (P.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°.

Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids $C_{20}H_{14}O_4$ mit H_2SO_4 oder auch beim Kochen eines Gemenges von o-Benzoylbenzoësäure, Resorcin, Eisessig und H_2SO_4 (PECHMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. Langsam löslich in Alkalien mit der Farbe des Broms, dabei in Benzolresorcinphtaleïn übergehend. Verhält sich wie dieses gegen H_2SO_4 und Brom.

Diacetat $C_{44}H_{30}O_9 = C_{40}H_{24}(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Farblose Schuppen. Schmelzp.: 245°.

3. **Säure** $C_6H_2(OH)_3.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolpyrogallolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_5$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_6$) mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Wird in alkalischer Lösung sehr leicht verändert.

3. o-**Kresolphtaleïnsäure** $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Anhydrid (o-Kresolphtaleïn) $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang 2 Thle. o-Kresol mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. $SnCl_4$ auf 120—125°, verjagt aus der Masse das unveränderte o-Kresol, durch Wasserdampf, löst hierauf in ziemlich conc. Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in verd. Natronlauge gelöst, die Lösung in verd. Salzsäure gegossen, das gefällte Phtaleïn in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle behandelte Lösung in sehr viel Wasser getropft. Der Niederschlag wird endlich wiederholt aus schwachem Alkohol umkrystallisirt (FRAUDE, *A.* 202, 154). — Schwach fleischroth gefärbte Krystallkrusten. Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol; etwas löslich in heifsem Wasser. Löst sich in ätzenden Alkalien mit violetter Farbe, die durch viel Alkali verschwindet (Bildung von o-Kresolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5$). Die verdünnte alkalische Lösung zeigt ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett; die Lösung in Vitriolöl zeigt ein eben solches besonders im Grün. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 160° entsteht ein Anthrachinonderivat; beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 160° ein stickstoffhaltiger Körper. Brom erzeugt zunächst ein Substitutionsprodukt und dann die Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Scheidet sich aus der Acetonlösung als Syrup ab, der nach langem Stehen unter Wasser zur körnigen Masse erstarrt. Schmelzp.: 73—75° (FRAUDE).

Dibenzoat $C_{36}H_{26}O_6 = C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Benzollösung in benzolhaltigen, prismatischen Krystallen ab, die bei 120° alles Benzol verlieren. Schmelzp.: 195—196° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4 = (\underset{5}{CH_3}.\underset{1}{C_6H_2}\underset{3}{Br}.\underset{4}{OH})_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Phtaleïn in 10 Thln. Alkohol, fällt nach einigen Tagen mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (FRAUDE). — Schmelzp.: 255°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe, welche durch überschüssiges Alkali verschwindet. Liefert beim Erhitzen mit viel Vitriolöl auf 150° Brommethyloxyanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3$.

Dinitro-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Man giebt tropfenweise conc. Salpetersäure in eine Lösung von o-Kresolphtaleïn in 80—100 Thln. Vitriolöl (FRAUDE). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Löslich in Natron mit rothbrauner Farbe.

4. Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. *Vorkommen.* Im Harze von Pinus Abies und überhaupt von „Abietineen" (MALY, *A.* 129, 102). Bei der Destillation von Terpentin, für sich oder mit Wasser, geht Terpentinöl über, während Colophonium zurück bleibt. Dies besteht wesentlich aus Abietinsäureanhydrid (MALY, *J.* 1861, 389). — *Darstellung.* Man lässt Colophonium 2 Tage lang mit Alkohol (von 90%) in Berührung, krystallisirt das Ungelöste aus möglichst wenig heißem Eisessig um, löst die Krystalle hierauf in heißem Alkohol und setzt wenig Alkohol zu (EMMERLING, *B.* 12, 1441). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Colophonium scheidet sich Abietinsäure aus (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene Harzöl enthält viel Abietinsäure, welche man dem Oele durch Natronlauge entziehen kann. Durch NaCl wird aus der Lauge abietinsaures Natrium gefällt, dasselbe bei 70—80° getrocknet, mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit HCl zerlegt (KELBE, *B.* 13, 888). — Blättchen oder trikline Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 139° (E.); 165° (MALY, *A.* 129, 96; KELBE). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Abietinsäure scheint sich beim Schmelzen zu verändern. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert sie Toluol, m-Aethyltoluol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen (CIAMICIAN, *B.* 11, 269). Bei der Destillation mit $ZnCl_2$ wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten (Siedep.: 70—250°), in welchen Heptylen nachgewiesen wurde (E). Wird beim Schmelzen mit Kali kaum angegriffen; $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; Chromsäure liefert, neben etwas Trimellithsäure, wesentlich Essigsäure (E.). Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert (K.), beim Erhitzen damit auf 160° entsteht aber ein öliges Acetylderivat (E.). Natriumamalgam erzeugt Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$.

Zweibasische Säure. Die Salze sind meist amorph. Sie sind unlöslich in Aether; ist denselben aber Harzöl oder Petroleum beigemengt, so lösen sie sich in Aether (LIVACHE; KELBE).

Salze: MALY, *A.* 129, 96. — Die Lösung der Abietinsäure in überschüssigem conc. Ammoniak gesteht, beim Erkalten, zur Gallerte. — $Na_2.C_{44}H_{62}O_5$. Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol) (KELBE). — $Mg.C_{44}H_{62}O_5$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $MgCl_2$. — Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol; — $Mg(C_{44}H_{63}O_5)_2$. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $MgCO_3$ und Fällen der Lösung mit Wasser. — $Ca.C_{44}H_{62}O_5$. Pulver. Löst sich nach MALY leicht in Alkohol, nach KELBE sehr schwer. — $Ba.C_{44}H_{62}O_5$. Flockiger Niederschlag. — $Zn.C_{44}H_{62}O_5$. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether (?) (MALY). — $Cu.C_{44}H_{62}O_5$. Blaugrüner Niederschlag, leicht löslich in CS_2 und Aether. — $Ag_2.C_{44}H_{62}O_5$. Pulver, leicht löslich in Aether (MALY, *J.* 1861, 390).

Aethylester $C_{48}H_{72}O_5 + \frac{1}{2}H_2O = (C_2H_5)_2.C_{44}H_{62}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (MALY, *Z.* 1866, 33). — Zähe Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Glycerinester $C_{53}H_{76}O_8$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer mit Glycerin versetzten alkoholischen Abietinsäurelösung (MALY). $C_{44}H_{64}O_5 + 3C_3H_8O_3 = C_{53}H_{76}O_8 + 6H_2O$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{44}H_{62}O_4$. Das aus Fichten- und Lärchenbäumen u. s. w. freiwillig ausfließende Harz ist, nach dem Trocknen bei 100°, reines Abietinsäureanhydrid (MALY, *A.* 132, 252). — Gelbes, sprödes Harz. Ist bei 100° dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Tetrachlorabietinsäure $C_{44}H_{60}Cl_4O_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Abietinsäure mit trockenem Chlor (MALY, *J.* 1861, 391). — Schmelzp.: 124°.

Dibromabietinsäure $C_{44}H_{62}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung der Säure in CS_2 (EMMERLING, *B.* 12, 1443). — Rothes Pulver. Schmelzp.: 134°. Löslich in CS_2 und in Alkohol.

Abietinsäure und PCl_5. Phosphorchlorid erzeugt kein Säurechlorid, sondern wirkt blos wasserentziehend. Es entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das von 295° bis über 350° siedet (MALY, *Z.* 1866, 34). Das Produkt ähnelt dem hochsiedenden Harzöl (KELBE, *B.* 13, 888). Der Hauptbestandtheil des Gemenges ist α-Abieten $C_{44}H_{60}$(?), Siedep.: 295—303°. Stark fluorescirende Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Schwerer als Wasser. Liefert mit Brom die öligen Verbindungen $C_{44}H_{58}Br_2$ und $C_{44}H_{57}Br_3$. — Die höher siedenden Antheile des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Abietinsäure enthalten β-Abieten $C_{44}H_{58}$ und $C_{44}H_{56}$, $C_{44}H_{54}$, $C_{44}H_{52}$, $C_{44}H_{50}$(?).

Abietinsäure und Mineralsäuren (MALY, *J.* 1861, 390). Fällt man eine Lösung von Abietinsäure in heißem Alkohol mit verd. Schwefelsäure (statt mit Wasser), so erhält man eine Säure $C_{40}H_{60}O_4$ (vgl. SIEWERT, *J.* 1859, 508).

Sättigt man die Lösung der Abietinsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas, so scheidet sich Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ab, während die amorphe Sylvinolsäure $C_{25}H_{36}O_4$ gelöst bleibt. Giebt man letzterer Säure die Formel $C_{24}H_{36}O_4$, so könnte die Zersetzung ausgedrückt werden durch: $C_{44}H_{64}O_5 + H_2O = C_{20}H_{30}O_2 + C_{24}H_{36}O_4$. (Vgl. dagegen die Darstellung der Abietinsäure aus Colophonium mit Alkohol und HCl).

Die **Sylvinolsäure** ist ein amorphes Pulver, das bei 130° unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Pulver, schwer löslich in Alkohol.

CXLII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

Säuren $C_{20}H_{14}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. 1. **Fluorescin.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Fluoresceïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (BAEYER, *A.* 183, 26). — Farbloser Firniss; löslich in Aether. Geht durch Oxydationsmittel sehr leicht in Fluoresceïn über.

2. **Hydrochinonphtalin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrochinonphtaleïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (EKSTRAND, *B.* 13, 716). — Krystallisirt aus Benzol in großen Tafeln von der Formel $C_{20}H_{14}O_5.C_6H_6$. Bei 100—110° verlieren die Krystalle das Benzol. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht in Hydrochinonphtaleïn übergeführt. Schmelzp.: 202—203°.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_7 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Hydrochinonphtalin mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 190 bis 191°.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

CXLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_6$ (s. S. 650).

Oxykomensäure $C_6H_4O_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_5HO_2.CO_2H + 3HO$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromkomensäure mit Baryt oder besser mit verdünnter Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 286; vrgl. OST, *J. pr.* [2] 23, 440). — *Darstellung.* Man suspendirt fein pulverisirte Komensäure in Wasser, trägt unter Kühlung allmählich (1 Mol) Brom ein, kocht die Lösung 1 Stunde lang und verdampft zur Trockne. — Krystallisirt (aus Wasser) mit $3H_2O$ in feinen, langen Nadeln oder mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Giebt beim Behandeln mit (2 Mol.) Brom und Wasser eine Verbindung $C_5H_3BrO_5 + H_2O(= C_4H_2BrO_3.CO_2H + H_2O?)$, die in kleinen rhomboïdischen Tafeln krystallisirt und sich bei 120° zersetzt; die sich sehr leicht in Wasser löst und mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung liefert. Oxykomensäure verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu Oxykomenaminsäure. — Die basischen Salze der Oxykomensäure sind gelb.

Salze: REIBSTEIN. — $NH_4.C_6H_3O_6$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — $K_3.C_6HO_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wird aus alkoholischen Lösungen der Säure und Kali als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in kaltem Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist. — $Ba(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich beim Stehen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ in kurzen, dicken Prismen ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. — $Ba_3(C_6HO_6)_2$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Säure mit $BaCl_2$ als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

Aethylester $C_8H_8O_6 = C_2H_5.C_6H_3O_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäure (REIBSTEIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diacetyloxykomensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_5HO_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxykomensäureester und Essigsäureanhydrid bei 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Oxykomenaminsäure $C_6H_5NO_5 + H_2O = C_5H_2NO(OH)_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim

Erhitzen von Oxykomensäure mit Ammoniak auf 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. In der wässrigen Lösung erzeugen NH_3 und $BaCl_2$ eine kornblumenblaue Fällung. In der alkoholischen Lösung der Säure bewirkt alkoholisches Kali eine blaue Fällung, die sich in Wasser unter Entfärbung löst. Oxykomenaminsäure löst sich leicht in Mineralsäuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden.

CXLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Chelidonsäure $C_7H_4O_6 + 1^1/_2H_2O = \begin{matrix} HC:C.CO_2H \\ CO_2H.C:C.CO_2H \end{matrix} + 1^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben viel Aepfelsäure und einer anderen Säure, in allen Theilen von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 116), namentlich zur Zeit der Blüthe (LERCH, *A.* 57, 274). — *Darstellung.* Der aus dem Kraute ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit HNO_3 angesäuert und durch Bleinitrat gefällt. (Aepfelsäure wird aus der sauren Lösung nicht gefällt); bei zu viel freier Salpetersäure wird die Chelidonsäure unvollständig gefällt. Man zerlegt den Bleiniederschlag durch H_2S, bindet die freie Säure an Kalk, führt das umkrystallisirte Calciumsalz in das Ammoniaksalz über und zerlegt letzteres durch HCl (L.). — Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln; krystallisirt aus siedenden Lösungen in feinen, kleinen Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. 1 Thl. (wasserfreie) Säure löst sich in 166 Thln. Wasser von 8°; in 26 Thln. siedenden Wassers; in 709 Thln. Alkohol (von 75%) bei 22° (P.) Entwickelt beim Erhitzen (über 40°) CO_2 und hinterlässt eine nicht flüchtige Säure $(C_5H_4O_2)_x$, die in Nadeln krystallisirt, bei 230° schmilzt und sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löst. $C_7H_4O_6 = 2CO_2 + C_5H_4O_2$ (WILDE, *A.* 127, 165). Beim Erwärmen von Chelidonsäure mit Wasser und Brom entstehen Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure (W.). — Dreibasische Säure. Beim Neutralisiren der Säure mit Carbonaten entstehen die zweibasischen Salze. Die dreibasischen Salze erhält man nur bei Gegenwart freien Alkalis (oder auch CaO); sie sind gelb, zum Unterschiede von den farblosen ein- und zweibasischen Salzen. — Vielleicht steht die Chelidonsäure in einem genetischen Zusammenhange mit der dreibasischen Mekonsäure $C_7H_4O_7$.

Salze: LERCH. — $(NH_4)_2.C_7H_2O_6 + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln. — $Na_2.C_7H_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6.C_7H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. — $Ca_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_2O_6 + 3H_2O$. Findet sich im Kraute von Chelidonium majus. — Glänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6 + 4H_2O$. — $Ba_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des mit NH_3 versetzten zweibasischen Calciumsalzes mit $BaCl_2$. — Citronengelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; zieht keine Kohlensäure an; — $Ba.C_7H_2O_6 + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser; — $Ba(C_7H_3O_6)_2.2C_7H_4O_6 + 5H_2O$. — $Pb.C_7H_2O_6.2PbO$. — $Pb_3(C_7HO_6)_2 + 3H_2O$. Wird aus dem zweibasischen Calciumsalz mit Bleiessig, in der Kälte, als gelblichweißer, flockiger Niederschlag erhalten. Beim Fällen in der Siedehitze ist der Niederschlag gelb, amorph und wasserfrei; — $Pb.C_7H_2O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des zweibasischen Calciumsalzes mit Bleinitrat. — Glänzende Schuppen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure, leicht in Bleisalzen. — $\overset{III}{Fe}.C_7HO_6$. Schmutziggelber Niederschlag; unlöslich in Wasser, löslich in Eisenchlorid. — $Ag_3.C_7HO_6$. Durch Fällen von $Ca.C_7H_2O_6$ mit NH_3 und $AgNO_3$. — Citronengelber Niederschlag; färbt sich schon in der Kälte. — $Ag_2.C_7H_2O_6$. Lange Nadeln. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. — $Ag_4.Ca(C_7HO_6)_2 + H_2O$. Durch Vermischen der concentrirten Lösungen von $AgNO_3$, $Ca.C_7H_2O_6$ und NH_3. — Hellgelber beständiger Niederschlag. — $Ag.C_7H_3O_6 + H_2O$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure) (WILDE).

2. Säuren $C_8H_6O_6$.

1. **Resorcindicarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2(CO_2H:OH:OH:CO_2H = 1:2:4:5)$ (?). *Bildung.* Beim Schmelzen des correspondirenden Aldehyds $C_8H_6O_4$ mit Kali (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. **Norhemipinsäure** $(OH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Aus dem Narkotin entstehen durch Oxydation Mekonin, Opiansäure und Hemipinsäure, drei Körper, welche im Verhältniss von Alkohol, Aldehyd und Säure zu einander stehen.

$(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$ Mekonin. $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{COH \atop CO_2H}$ Opiansäure. $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO_2H \atop CO_2H}$ Hemipinsäure.

Der Umstand, daſs der hierher gehörige Alkohol, das Mekonin, im freien Zustande nur als Anhydrid bekannt ist, deutet darauf hin, daſs die kohlenstoffhaltigen Seitenketten benachbart gelagert sind. Da nun Hemipinsäure leicht in Protokatechusäure übergeht, so müssen auch die Hydroxyle benachbart gruppirt sein. Es bleibt daher für das ganze Molekül der Stammsäure $C_8H_6O_6$ nur eine symmetrische Lagerung (CO_2H:CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 5) übrig, oder eine benachbarte (CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4).

Norhemipinmethyläthersäure $C_9H_8O_6 + 2H_2O = CH_3O.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben ihrem Anhydrid, bei kurzem Erwärmen von Hemipinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). Aus der vom Jodwasserstoff befreiten Lösung schieſst zuerst das Anhydrid und dann die Norhemipinmethyläthersäure an. — Warzen. Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in reinem Aether. Wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und beim Erwärmen auch FEHLING'sche Lösung. Sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Basen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Isovanillinsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über (B., W.).

Anhydrid $C_9H_6O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Norhemipinmethyläthersäure (LIECHTI). — Lange, glänzende Prismen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 148°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird von Eisenchlorid bläulich violett gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und nur sehr langsam ammoniakalische Silberlösung.

Dimethyläthersäure (Hemipinsäure) $C_{10}H_{10}O_6 + \frac{1}{2} - 2\frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 17), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 43), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 194). Bei der Oxydation von Opiansäure mit PbO_2 und Schwefelsäure (WÖHLER). Bei der Oxydation von Narceïn; Opiansäure zerfällt beim Schmelzen mit 3 Thln. Kali in Mekonin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 806). — *Darstellung.* Man erhitzt Opiansäure mit Bleisuperoxyd und Wasser zum Kochen und setzt tropfenweise verd. Schwefelsäure ninzu, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, und alles Blei ausgefällt ist (WÖHLER; vrgl. LIECHTI, *A. Spl.* 7, 150). — Krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ in moklinen Krystallen, mit $1H_2O$ in monoklinen Prismen und auſserdem mit $2\frac{1}{2}H_2O$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 520). Hält $2H_2O$ (W.). Schmelzp.: 180°. Sublimirt in Blättern. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Opiansäure. Ziemlich löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit HCl oder HJ zunächst in CH_3Cl (resp. CH_3J) und Norhemipinmethyläthersäure und hierauf in Isovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH)(CO_2H)$ und CO_2. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° wird Protokatechusäure $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ gebildet; beim Destilliren mit Natronkalk geht Brenzkatechindimethyläther über (BECKETT, WRIGHT). Beim Erhitzen mit Vitriolöl erhält man dasselbe Rufiopin wie aus Opiansäure (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327). — $K.C_{10}H_9O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer (ANDERSON). — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$. Weiſser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Hemipinäthylestersäure $C_{12}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_2H_5.C_{10}H_9O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hemipinsäure mit Alkohol und HCl (ANDERSON). — Nadeln. Schmelzp.: 132,2°. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heiſsem. Die Salze sind meist löslich und, wie es scheint, wenig beständig.

Hemipinsäureanhydrid $C_{10}H_8O_5$. *Bildung.* Durch einstündiges Erhitzen von Hemipinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 807). Entsteht auch bei der Einwirkung von (2 Mol.) PCl_5 auf Hemipinsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 370). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167° (cor.).

Nitrohemipinsäure $C_{10}H_9NO_8 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2).(CO_2H)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt 50 g Opiansäure mit dem gleichen Gewicht höchst conc. Salpetersäure und erwärmt, nach beendeter Einwirkung, so lange noch rothe Dämpfe entweichen, lässt 1 Stunde lang stehen, wäscht das Produkt mit wenig Wasser und krystallisirt es aus 3 Litern heiſsem Wasser um. Beim Erkalten krystallisirt Nitroopiansäure aus, während Nitrohemipinsäure gelöst bleibt. Das Filtrat von der Nitroopiansäure wird auf $\frac{1}{2}$ l verdampft, mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ versetzt. Das ausgeschiedene Salz krystallisirt man aus Wasser um und zerlegt es durch H_2SO_4 (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 359). — Gelbe, glasglänzende, monokline (?) Prismen (aus heiſsem Wasser). Verliert bei 105° nur $\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 160° und schmilzt dann bei 155°. Starke Säure; die Salze sind meist leicht löslich. — $Ba.C_{10}H_7NO_8 + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Amidohemipinsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Baryumsalz dieser Säure entsteht beim Kochen von azoopiansaurem Baryum $[(CH_3O)_2.C_6H(COH)(CO_2)N]_2Ba$ mit überschüssigem Barytwasser (PRINZ). — Das Baryumsalz $Ba.C_{10}H_9NO_6$ bildet goldglänzende Nadeln, die sich in verdünnten Säuren, aber nicht in Wasser lösen. Die freie Amidohemipinsäure scheint sehr unbeständig zu sein.

3. **Isonorhemipinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5)$.

Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Monomethylester entsteht bei der Oxydation von Isoopiansäuremethylester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$ mit zweiprocentiger Chamäleonlösung (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 398. — Nadeln. Schmelzp.: 245—246°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz krystallisirt unzersetzt aus heißem Wasser.

Monomethylester $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_{10}H_9O_6$. Nadeln. Schmelzp.: 167°. Löslich in Alkalien. (T., M.).

4. **Hydrochinondicarbonsäure** $C_6H_4O_2(COH)_2$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von (1 Mol.) Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ in (2 Mol.) Kali (HERRMANN, *B.* 10, 111). — Hellgelbe, lange Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon (?).

3. **Säure** $C_{10}H_{10}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcin, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles eines Ammoniakgummiharzes (aus Marocco) mit (5 Thln.) Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Zweibasische Säure.

4. **Bilinsäure** $C_{16}H_{22}O_6$. *Bildung.* Bei mäßiger Oxydation von Cholsäure (EGGER, *B.* 12, 1068). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von 30 g Cholsäure, 60 g $K_2Cr_2O_7$, 32,5 cm H_2SO_4 und 260 cm Wasser, bis die Cholsäure fest und körnig geworden ist, dann filtrirt man siedend heiß. — Drusig gruppirte Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 190°; bei langsamem Erhitzen bräunt sich die Säure bei 140° und schmilzt dann bei 210° nicht. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure nicht mehr die Gallenreaktion. Wird von Chromsäuregemisch oder Salpetersäure zu Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ oxydirt. Zweibasische Säure. — $K.C_{16}H_{21}O_6$. Unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Salz ist löslich in Alkohol. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

CXLV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

Die dreibasischen Säuren $C_nH_{2n-9}(CO_2H)_3$ entstehen bei der Oxydation von Triderivaten des Benzols mit drei kohlenstoffhaltigen Seitenketten.

$$C_6H_3(CH_3)_3 + O_9 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3H_2O.$$
$$CO_2H.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 2H_2O.$$

Die zweibasischen Aldehydsäuren $C_nH_{2n-10}(OH)(CHO)(CO_2H)_2$ erhält man durch behandeln der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_5 = C_nH_{2n-9}(OH)(CO_2H)_2$ mit Chloroform und Kalilauge.

$$OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + CHCl_3 + 5KHO = OH.C_6H_2(CHO)(CO_2K)_2 + 3KCl + 4H_2O.$$

Die eintretende Aldehydgruppe CHO begiebt sich zum Hydroxyl in die o- oder p-Stellung. Durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$) gehen die Aldehydsäuren in dreibasischen Oxysäuren [z. B. $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$] über.

1. Säuren $C_9H_6O_6$.

1. (s-)**Trimesinsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mesitylensäure (FITTIG, *A.* 141, 153), Uvitinsäure (BAEYER, *Z.* 1868, 119; FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 301), Triäthylbenzol (JACOBSEN, *B.* 7, 1435; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 636) mit Chromsäuregemisch. Beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydro-

mellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ mit Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40 u. 48). Beim starken Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin. $C_{12}H_6O_{12} = C_9H_6O_6 + 3CO_2$ (BAEYER, *A.* 166, 340). Entsteht in kleiner Mengen beim Schmelzen von m-brombenzoësulfonsaurem Natrium mit Natriumformiat (BÖTTINGER, *B.* 7, 1781). — Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°, sublimirt aber vorher unzersetzt. Ziemlich löslich in kaltem Wasser oder Aether, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Benzol.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $Na_3.C_9H_3O_6$. Fast unlöslich in Alkohol. — $Na.C_9H_5O_6$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_9H_5O_6$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$. Warzen. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, äußerst schwer löslich in kochendem Wasser (Unterschied und Trennung der Trimesinsäure von Mesitylensäure u. s. w.) (FITTIG, *A.* 141, 154). — $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Glänzende Prismen, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellblauer Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Voluminöser Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_3.C_9H_3O_6$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129 bis 133° (OST, *J. pr.* [2] 15, 314).

Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6 + H_2O = C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn Oxytrimesinsäure mit (4 Mol.) PCl_5 erwärmt und dann destillirt wird (OST, *J. pr.* [2] 15, 308). — Nadeln oder schiefwinkelige Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sublimirt größtentheils unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Trimesinsäure über. — $Ba_3(C_9H_2ClO_6)_2 + 7H_2O$. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem (charakteristisch).

Sulfamintrimesinsäure $C_9H_7NSO_8 = (SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Sulfaminuvitinsäure, bei der Oxydation von o- oder p-Sulfaminmesitylensäure mit $KMnO_4$ (JACOBSEN, *A.* 206, 203). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure S. 1549. — $K.C_9H_6NSO_8 + 2H_2O$. Langfaserige, krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210° in NH_3, H_2SO_4 und Trimesinsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$.

2. (a-)**Trimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1:2:4)$. *Bildung:* Bei der Oxydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (KRINOS, *B.* 10, 1494). Entsteht, neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ mit (5 Thln.) Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure von Colophonium (SCHREDER, *A.* 172, 94) und von Alizarincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 88). — *Darstellung.* In einer geräumigen Retorte kocht macht man 100 g Colophonium mit 2 l verd. Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser), bis das starke Schäumen aufhört. Dann wird abwechselnd Colophonium und rohe Salpetersäure eingetragen und gekocht, bis durch Wasser nur noch eine Trübung in der Flüssigkeit erfolgt. Hierauf destillirt man die meiste Säure ab, gießt den Rückstand in das 10fache Volumen kalten Wassers, filtrirt nach 24 Stunden und verdampft das Filtrat zum Syrup. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle saugt man ab, trocknet sie auf Thonplatten und löst sie in heißem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich Isophtalsäure aus, während Trimellithsäure gelöst bleibt. Ausbeute: 6% vom Colophonium. (SCHREDER). — Warzige Krusten. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 216° (BAEYER). Sublimirt nicht, sondern destillirt in Oeltropfen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in CO_2, Benzol und etwas Diphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 4H_2O$. Scheidet sich beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ in Warzen ab. Schwer löslich in Wasser. Hält, exsiccatortrocken, $3H_2O$ (B.) und verliert das letzte Molekül Krystallwasser erst oberhalb 160° (SCH.). — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Der **Methylester** ist eine schmierige Masse (BAEYER, *A.* 166, 340).

Anhydrid $C_9H_4O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Trimellithsäure (BAEYER, *A.* 166, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

3. (v-)**Hemimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1:2:3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ (?) mit Schwefelsäure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 31). — Nadeln. Fängt, unter Zersetzung, bei 185° zu schmelzen an. Beim Erhitzen entweichen Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber auch langsam wieder heraus. Wird aus der conc. wässrigen Lösung durch HCl gefällt (Unterschied und Trennung der Hemi-

mellithsäure von Phtalsäure u. s. w.). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 5H_2O$ (Exsiccatortrocken). Kurze, dicke Nadeln. Verliert bei 160° nur $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Flockiger Niederschlag. Löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten körnig-krystallinisch aus.

4. **Aldehydo-(a-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:OH:CHO = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$, beim Kochen von (1 Thl.) a-Oxyisophtalsäure mit 1½ Thl. KOH, 3 Thln. H_2O und 1½ Thl. Chloroform (REIMER, *B.* 11, 793). Man trennt beide Säuren durch Lösen derselben in überschüssigem Ammoniak und Zusatz von NH_4Cl und $MgSO_4$. Nach einigen Tagen scheidet sich das Aldehydooxyisophtalsäuresalz aus. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 260° unter starker Gasentwickelung. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Kann der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen werden. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen a- und v-Oxyisophtalsäure. Chamäleonlösung oxydirt zu Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Die neutralen Alkalisalze sind farblos, die basischen gelb gefärbt; beide fluoresciren grün. Die neutralen Alkalisalze werden nicht durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder $MgSO_4$ gefällt, wohl aber die basischen. — $Ag_2.C_9H_4O_6 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Unlöslicher, gelatinöser Niederschlag. — Aus einer Lösung der freien Säure wird durch $AgNO_3$ das krystallinische **saure Salz** gefällt, welches in heifsem Wasser leicht löslich ist.

5. **Aldehydo-(v-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2(CO_2H:OH:CO_2H:COH = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Durch Behandeln von v-Oxyisophtalsäure mit Chloroform und Kalilauge (REIMER, *B.* 11, 795). — Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei 237—238° unter Zersetzung. Nicht unzersetzt sublimirbar. Zeigt in den physikalischen Eigenschaften eine grofse Uebereinstimmung mit v-Oxyisophtalsäure. Giebt dieselbe kirschrothe Färbung mit Eisenchlorid wie diese Säure; die Lösungen haben die gleiche blaue Fluorescenz. Die alkalischen Lösungen der Aldehydo-v-Oxyisophtalsäure sind farblos. Verhält sich gegen $NaHSO_3$, schmelzendes Kali und Chamäleonlösung wie Aldehydo-a-Oxyisophtalsäure. — Das neutrale **Magnesium-** und **Calciumsalz** sind leicht löslich in Wasser, das **Baryumsalz** sehr schwer.

2. Säuren $C_{10}H_8O_6$.

1. (s-)**Isophtalessigsäure** $(CO_2H)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CO_2H:CO_2H:CH_2.CO_2H = 1:3:5)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydiren von s-Triäthylbenzol mit Chromsäuregemisch (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 635). — Ziemlich grofse Nadeln. Sublimirt vor dem Schmelzen. — $Ag_3.C_{10}H_5O_6$. Tafeln (aus heifsem Wasser).

2. **Napthoxalsäure.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Naphtenalkohol $C_{10}H_6(OH)_4$ mit sehr verdünnter Salpetersäure (NEUHOFF, *A.* 136, 347). — Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Sublimirt unzersetzt in monoklinen Säulen. — Das **Baryumsalz** krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2.C_{10}H_6O_6$. Amorpher, hellgelber Niederschlag.

3. **Dioxynaphtalinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$ mit Baryt (HERMANN, *A.* 151, 67). Zur Reinigung wird die Säure in das saure Baryumsalz übergeführt. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 126°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_7O_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ca(NH_4)_2.(C_{10}H_6O_6)_2$. Monokline Säulchen. — $Ba.C_{10}H_6O_6 + 3H_2O$. Kleine, rhombische Säulen. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$. Monokline Prismen. Löslich in 80 Thln. Wasser von 28°. — $Ba(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. — $4Pb(C_{10}H_6O_6) + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag; entsteht beim Kochen der Säure mit überschüssigem Bleiacetat. Sehr schwer löslich in Wasser. — Aus der Lösung dieses Salzes in salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirt das in Wasser schwer lösliche **saure Salz** $Pb(C_{10}H_7O_6)_2 + 5H_2O$ (?) in monoklinen Säulen. — $3Cu.C_{10}H_6O_6 + C_{10}H_8O_6 + 2H_2O$; — $Cu(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Blaue, rhombische Prismen.

Chlorid $C_{10}H_6O_4.Cl_2$ (?). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (HERMANN). — Flüssig. Zerfällt mit Wasser in HCl und Dioxynaphtalinsäure. Giebt mit Aether den dickflüssigen **Dioxynaphtalinsäurediäthylester.**

3. Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$.

Bildung. Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Phenylchloressigester $C_6H_5.CHCl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriummalonsäureester (SPIEGEL, *B.* 14, 873). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 191°, dabei in CO_2 und Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ zerfallend.

4. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ — s. S. 360.

5. Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{10}O_5$ mit Chromsäuregemisch (TAPPEINER, *A.* 194, 231). Durch Behandeln von Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ mit H_2SO_4. Aus cholecamphersaurem Blei und C_2H_5J, oder beim Behandeln von Cholecamphersäure mit Alkohol und HCl entstehen Cholansäure, Cholansäureäthylester und Teträthylcholansäure (LATSCHINOW, *B.* 13, 1053). — *Darstellung.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 300 g H_2SO_4, 800 g H_2O und 200 g $K_2Cr_2O_7$ ein und erwärmt, sobald die Reaktion nachlässt. Den unlöslichen Niederschlag zieht man mit Natronlauge aus, fällt die Lösung mit HCl und behandelt die freien Säuren mit überschüssigem Baryt. Hierbei geht nur Cholansäure in Lösung. Aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Baryt durch CO_2, filtrirt und kocht das Filtrat, wodurch cholansaures Baryum niedergeschlagen wird. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung. 1 Thl. Säure löst sich in 4000 Thln. kochendem Wasser und in 9174 Thln. bei 20°. 100 ccm absoluten Alkohols lösen bei 20° 2,55 g Säure. Die unreine Säure löst sich leicht, die reine schwer in Aether (T.). 1 Thl. Säure löst sich in 3726 Thln. kalten Aethers; in 10693 Thln. Wasser bei 20° und in 4939 Thln. bei 100° (bei 5 Min. langem Kochen). Durch längeres Kochen steigt die Löslichkeit in Wasser, wahrscheinlich infolge der Bildung von Cholecamphersäure (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1492). Rechtsstehend; $[\alpha] = +53,0°$. Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt. Wird von Chromsäuregemisch nur sehr langsam angegriffen. Salzsäure wirkt sehr wenig ein. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Salze: TAPPEINER. — $K_5(C_{40}H_{51}O_{12}) + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch 12 stündiges Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit K_2CO_3. — Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol; — $Ba_5(C_{40}H_{51}O_{12})_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen der Säure in überschüssigem Aetzbaryt und Einleiten von CO_2, so lange noch $BaCO_3$ ausfällt, und Aufkochen der filtrirten Lösung. — Krystallinische Täfelchen, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung krystallisirt das Salz mit $7H_2O$ (T.), mit $10H_2O$ (L.) in dicken Krusten. Durch völlige Sättigung seiner Lösung mit CO_2 erhält man das Salz $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2$. — $Pb_5(C_{40}H_{51}O_{12})_2$. Wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Bleiacetat als amorphes Pulver gefällt. — $Ag_5.C_{40}H_{51}O_{12}$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{22}H_{32}O_6 = C_2H_5.C_{20}H_{27}O_6$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Krystalle. Wird bei 50° weich, ist bei 120° ganz flüssig; die erstarrte Substanz schmilzt bei 50—60°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether (LATSCHINOW).

Teträthylcholansäure $C_{48}H_{72}O_{12} = C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12} = C_{10}H_{18}(C_2H_5)O_3$. *Darstellung.* Das Einwirkungsprodukt von C_2H_5J auf cholecamphersaures Blei oder das Produkt, welches bei der Einwirkung von HCl und Alkohol auf Cholecamphersäure entsteht, wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt. Im Aether gelöst bleibt nur Cholansäureäthylester. Die Sodalösung fällt man mit Bleiacetat und entzieht dem Niederschlage, durch kochenden Alkohol, das teträthylcholansaure Blei (LATSCHINOW). — Lange, platte Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Wird beim Kochen mit wässriger Kalilauge leicht verseift. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind meistens schwer löslich in Wasser. Die löslichen Salze werden durch NaCl gallertartig niedergeschlagen. — $NH_4.C_{48}H_{71}O_{12}$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Ammoniumcarbonat (Reindarstellung der Säure). — Die Salze $Ca.\bar{A}_2$, $Ba.\bar{A}_2$ und $Pb.\bar{A}_2$ werden durch Fällen erhalten; sie schmelzen unter 100° und lösen sich gut in Alkohol.

CLÈVE (*Bl.* 35, 432) giebt der Cholansäure die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ (bei 100°); das durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat bereitete Bleisalz entsprach der Formel $Pb_3.C_{24}H_{30}O_7 + H_2O$. Der **Aethylester** ist $C_2H_5.C_{24}H_{35}O_7$. Das von TAPPEINER beschriebene Salz $Ba(C_{20}H_{27}O_6)_2 + 2H_2O$ ist nach CLÈVE ein Gemenge von freier Säure und $BaCO_3$ oder saurem Salze.

CXLVI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Limettsäure $C_{11}H_8O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Oeles von Citrus limetta oder von Rosmarinöl mit Chromsäuregemisch (VOHL, *J.* 1853, 516). — Krystallinisch. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_6O_6$. Schwer löslicher Niederschlag.

2. Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$. *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, *J.* 1868, 805). — *Darstellung.* Man kocht Kork mit Alkohol (95%) aus und verdunstet den alkoholischen Auszug, wobei zuerst Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ und dann Dekakrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$ auskrystallisirt.

Das Filtrat verdunstet man zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die Corticinsäure. — Zimmtfarbenes, amorphes Pulver, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

CXLVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. **Graphitsäure** $C_{11}H_4O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Ceylon-Graphit mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (BRODIE, *A.* 114, 6). — *Darstellung.* Das Gemisch von 1 Thl. gepulvertem (vorher durch Säuren und Aetzkali gereinigtem) Graphit und 3 Thln. $KClO_3$ wird mit höchst conc. Salpetersäure übergossen und bei 60° erwärmt, so lange noch gelbe Dämpfe entweichen. Dann giefst man das Gemisch in Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag bei 100° und behandelt ihn noch vier- bis fünfmal in der gleichen Weise mit $KClO_3$ und NHO_3. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Bildet beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak eine durchsichtige Gallerte ohne sich zu lösen. Beim Schütteln mit Barytwasser hinterbleibt ein Salz $Ba(C_{11}H_3O_6)_2$, das beim Erhitzen heftig explodirt. Beim Erhitzen von Graphitsäure für sich tritt Erglühen und Gasentwickelung ein und es hinterbleibt eine voluminöse feine Kohle. Erhitzt man sie mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf 250° so entweichen CO_2 und Wasser, und es bleibt ein Körper $C_{22}H_2O_4$ zurück, der beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 250° in $C_{66}H_4O_{11}$ übergeht. Schwefelmamonium und Schwefelkalium wandeln sofort die Graphitsäure in einen graphitähnlichen Körper um.

Nach GOTTSCHALK (*Z.* 1865, 652) wird Graphit durch anhaltendes Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 schliefslich in einen Körper $C_{11}H_4O_6$ übergeführt, der gelbe, mikroskopische Blättchen bildet und sich etwas in Wasser oder Alkohol löst. Beim Erhitzen entwickelt er CO_2 und Wasser. Beim Erhitzen mit Alkalilösung färbt er sich schwarz.

Nitrographitoïnsäure $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Graphit (erhalten durch Behandeln von Spiegeleisen mit $CuSO_4$) mit Salpetersäure (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *B.* 8, 547). — Braun, amorph. Löslich in Wasser, Salpetersäure, Alkalien und Alkohol, unlöslich in Salzlösungen.

2. **Rufohydroellagsäure** $C_{14}H_{10}O_6 + xH_2O = CH_2\langle{}^{C_6H(OH)_3}_{C_6H(OH)_2.COH}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glaukohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ und anderen Körpern, beim Behandeln einer Lösung von Ellagsäure in Kalilauge mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1496; COBENZL, *M.* 1, 671). — *Darstellung.* Man säuert die alkalische Lösung an, schüttelt mit Aether aus und verdunstet den Aether. Der Rückstand in Wasser gelöst, giebt zunächst Krystalle von Rufohydroellagsäure. — Sternförmig vereinigte Nadeln. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 300°. Sublimirt unzersetzt in goldgelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung, die auf Zusatz von Soda grün wird. Die wässrige Lösung der Säure färbt sich bald an der Luft.

Diacetylderivat (?) $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (REMBOLD). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3. **Succinylfluoresceïnsäure** $C_{16}H_{14}O_6 = O\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 20 g Resorcin mit 13 g Bernsteinsäure und 40 g Vitriolöl auf 190—195° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 153).

Anhydrid (Succinylfluoresceïn) $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_2H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Das Rohprodukt wird mit 3—5 procentiger Salzsäure ausgekocht, so lange noch in den Auszügen, durch Bromwasser, ein rother Niederschlag entsteht. Alle Auszüge werden mit NH_3 genau neutralisirt und das gefällte Anhydrid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Krystallinisch; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien, aber unlöslich in Salzlösungen. Die alkalischen Lösungen fluoresciren stark.

Tetrabromanhydrid (Succinyleosin) $C_{16}H_8Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung des Anhydrids mit Bromwasser (N., S.). — Sehr kleine, rothe Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zweibasische Säure; die sauren Salze — durch Abdampfen der freien Säure mit Acetaten bereitet — krystallisiren besonders leicht. Färbt ähnlich wie Eosin. — $K.C_{16}H_7Br_4O_5$. Braunrothe, glänzende, rhombische

Nadeln. — Die sauren Salze der Erden sind rothe, krystallinische Niederschläge. — Die Salze der schweren Metalle sind amorph, in Wasser unlöslich.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_6$.

1. **Hydrocumarinsäure.** *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine heifse Lösung von Cumarin in starkem Alkohol scheidet sich hydrocumarinsaures Natrium aus. $2C_9H_6O_2 + 2H_2O + H_2 = C_{18}H_{18}O_6$ (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 32). — Feine Nadeln oder körnige Krystalle (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen auf 100° und beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure in ihr Anhydrid über. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. Die Salze entwickeln meist, bei vorsichtigem Erhitzen, Hydrocumarinsäureanhydrid. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_6 + 10H_2O$. Tafelartige Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absol. Alkohol. — Pb.Ā. Voluminöser Niederschlag; wird beim Erwärmen rasch krystallinisch. — Cu.Ā + $2H_2O$. Hellgrüner Niederschlag. — Ag_2.Ā. Voluminöser Niederschlag, wird beim Erwärmen krystallinisch.

Anhydrid $C_{18}H_{16}O_5$. Kann durch Behandeln von Cumarin mit Natriumamalgam erhalten werden. Lässt sich am bequemsten darstellen durch Schmelzen von Hydrocumarinsäure (ZWENGER). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Nicht destillirbar. Nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in Ammoniak. Wird von wässrigem Kali langsam angegriffen, wird aber von alkoholischem Kali rasch in Hydrocumarinsäure übergeführt.

2. o-**Aethylenbenzhydrylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Dieses bildet sich beim Behandeln von o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209).

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH—\\CO\rangle O\end{array}\right.CH_2.CH_2\left.\begin{array}{r}—CH\\O\angle CO\end{array}\right\rangle C_6H_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Kalilauge, dabei in die Säure $C_{18}H_{18}O_6$ übergehend. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4$.

CXXVIII. Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_6$.

1. **Alizarincarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ mit Schwefelsäure und Schmelzen der gebildeten Sulfonsäure mit Natron. $C_{15}H_7O_4(SO_3H) + 3NaOH = C_{15}H_7O_6Na + Na_2SO_3 + H_2O + H_2$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 86). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 305°. Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Natriumacetat. Zerfällt beim Sublimiren über erhitzten Asbest in CO_2 und Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Trimellithsäure oxydirt. — $Ba_3(C_{15}H_5O_6)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Natronlauge mit $BaCl_2$, bei Siedehitze. — Blauer Niederschlag.

2. **Purpuroxanthincarbonsäure** (Munjistin) $C_{14}H_5(OH)_2O_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im indischen Krapp (von Rubia munjista) (STENHOUSE, *A.* 130, 325); im käuflichen Purpurin (aus Krapp) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 171. 790; vrgl. ROSENSTIEHL, *Bl.* 28, 219, 407). — *Darstellung.* Man suspendirt Rohpurpurin in Eisessig, giebt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und kocht, wobei Lösung erfolgt. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (PLATH, *B.* 10, 616). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen, goldglänzenden Nadeln, aus Eisessig in wasserfreien, goldgelben Blättchen. Schmilzt bei 231° und zerfällt bei 232—233° in CO_2 und Purpuroxanthin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in kochendem; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in kochendem Eisessig und in kochendem, wasserhaltigem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit intensiv gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich in kochender Alaunlösung. Zerfällt beim Kochen mit Kali in CO_2 und Purpuroxanthin. Färbt gebeizte Zeuge. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth und unlöslich in Wasser. — $Pb.C_{15}H_6O_6$. Orangegelber Niederschlag, unlöslich in Alkohol (STENHOUSE).

2. Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_4(CO.CO).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Oxydation der Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR, *A.* 164, 236). — Mikroskopische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 265°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2. Entwickelt beim Erhitzen Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid; geht beim Kochen mit conc. Alkalien in Phtalsäure über. — $Ba.C_{16}H_8O_6 + 2H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ag_2.C_{16}H_8O_6$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aldehyd (Diphtalylaldehydsäure) $C_{16}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4(CO)_2.C_6H_4.COH$. *Bildung.* Diphtalyl $C_6H_4(CO)_2.(CO)_2.C_6H_4$ (S. 1541) geht beim Erwärmen mit Natronlauge in Diphtalylaldehydsäure über. $C_{16}H_8O_4 + H_2O = C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR). — Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Reducirt Silberlösung. Sehr unbeständig, ebenso die Salze. Die Lösungen der Letzteren scheiden, nach einigem Stehen, Diphtalyl aus. Zerfällt beim Erhitzen in Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid.

3. o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$ (s. unten) mit verd. Kalilauge auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 165,5—166,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen über den Schmelzp. in das Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ über. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Aethylenbenzylcarbonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ reducirt. Mit Natriumamalgam erhält man das Anhydrid der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$. — Das Blei- und Kupfersalz werden durch Fällung erhalten. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Kleine Blättchen, wenig löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2207). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von Ammoniak nicht verändert, geht aber beim Erhitzen mit Kalilauge allmählich in Aethylenbenzoylcarbonsäure über.

Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei einstündigem gelinden Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat. $2C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1559). — Lange, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem Eisessig, leichter in heifsem Nitrobenzol oder Anilin.

Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{12}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen der in Aether suspendirten Säure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Brom (G., M., *B.* 10, 2209). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol.

Dibromanhydrid (?) $C_{18}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CBr_2.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aethindiphtalyl mit Brom und 20 procentiger Essigsäure auf 100° (G., M., *B.* 10, 1561). — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—287°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt.

CXLIX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Antrachinondicarbonsäure $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylantrachinon u. a. Körpern, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Die gebildeten Säuren werden in Soda gelöst und die Lösung mit Aetznatron versetzt, wodurch Methylanthrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ gefällt wird, während Anthrachinondicarbonsäure gelöst bleibt. — Kleine, gelbliche Warzen. In Alkohol, Aether, Benzol viel schwerer löslich als Methylanthrachinoncarbonsäure. Die Lösung der Säure in conc. Kalilauge färbt sich an der Luft violett (Bildung von Alizarin ?). — $CaCl_2$ und $BaCl_2$ bewirken in einer ammoniakalischen Lösung der Säure gallertartige Niederschläge.

2. Säure $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_2(OH)_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ (PECHMANN, *B.* 14, 1864). — Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Den getrockneten Nieder-

schlag löst man in Aether, giebt etwas Benzol hinzu, destillirt den meisten Aether ab und krystallisirt das ausgeschiedene Anhydrid wiederholt aus Eisessig aus. — Das Anhydrid (Benzoylpyrogallolphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_5$ krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in glänzenden, vierseitigen Täfelchen, die bei 130° die Essigsäure verlieren und dann bei 189—190° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas in kochendem Wasser, gar nicht in Ligroïn. Die Lösung in Alkalien ist grün und wird beim Aufkochen sofort braun. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe; beim Erhitzen entsteht Anthrachinon. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, bald jedoch tritt Entfärbung und Ausscheidung schwarzer Flocken ein. Bildet mit HCl eine blaugrüne Verbindung. Wird beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 in eine Säure $C_{20}H_{16}O_5$ übergeführt.

Triacetat $C_{26}H_{20}O_8 = C_{20}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid $C_{20}H_{14}O_5$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Feine Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 231°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

CL. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_6 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. **Fluoresceïnsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt; es existiren nur die Substitutionsprodukte $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ und $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ dieser Säure. Das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_5$ der Säure $C_{20}H_{14}O_6$ entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$ (BAEYER, *A.* 183, 1).

Anhydrid (Fuoresceïn) $C_{20}H_{12}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin so lange auf 195—200°, bis die Masse fest wird, kocht das Produkt mit Wasser aus, wäscht es dann mit wenig Alkohol und löst es in Natron. Die Natronlösung fällt man mit H_2SO_4 und zieht das gefällte Fluoresceïn durch Aether aus. — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen oder Trocknen, in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver übergeht. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in dunkelrothen Krystallkörnern aus. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 290°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Löst sich, im frisch gefällten Zustande, sehr leicht in Alkohol und Aether; das krystallisirte Fluoresceïn löst sich nur schwer und nur nach längerem Kochen. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth und besitzt eine grüne Fluorescenz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die Lösungen werden beim Verdünnen gelb und zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz (Reaktion auf Resorcin). Zerfällt beim Schmelzen mit Natron zunächst in Resorcin und die Säure $C_{14}H_{10}O_5$ und dann in Resorcin, CO_2 und Benzoësäure. I. $C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_{14}H_{10}O_5$ und II. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + C_7H_6O_2$. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht die farblose Säure $C_{20}H_{14}O_5$ (Fluorescin). Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken substituirend. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$. Beim Erhitzen mit Vitrolöl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. Fluoresceïn verhält sich wie eine schwache Säure: aus seiner ätherischen Lösung wird durch NH_3 das Ammoniaksalz in rothgelben Flocken gefällt, das aber an der Luft das Ammoniak verliert.

$Ca.C_{20}H_{10}O_5 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Fluoresceïn mit Kreide und Wasser (SCHREDER, *B.* 11, 1342). — Rothbraune, feine Nädelchen, mit grünem Schimmer. — $Ba.C_{20}H_{10}O_5 + 9H_2O$. Carmoisinrothe Blätter.

Aethyläther $C_{22}H_{16}O_5 = C_{20}H_{11}O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Abdampfen von Fluoresceïn mit Kalilauge und Erhitzen des Rückstandes mit Aethylbromid und Kalilauge (BAEYER). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol und bleibt, beim Verdunsten aus diesen Lösungen, ölig zurück. Schwer löslich in Aether und daraus in Nadeln krystallisirend. Unlöslich in Soda und kalter, verdünnter Natronlauge; beim Erhitzen mit verd. Natronlauge wird Fluoresceïn regenerirt.

Diäthyläther $C_{24}H_{20}O_5 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Fluoresceïnsilber und $C_2H_5.Br$; kann nicht aus Fluoresceïnkalium und $C_2H_5.Br$ dargestellt werden (BAEYER). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird von verd. Natronlauge, beim Kochen, nicht angegriffen.

Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen

von Fluoresceïn mit (2 Mol.) PCl_5 (BAEYER). Das Produkt wird mit Natron gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und schliefslich aus Toluol umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, leicht in heifsem Toluol und $CHCl_3$. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk und Wasser auf 230° glatt in Fluoresceïn und HCl. Beim Erhitzen mit HJ auf 150° entsteht die Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$.

Sulfat $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoresceïn (oder eines Gemenges von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Resorcin) mit Vitriolöl auf 100° (BAEYER). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. — Gelbrothe Prismen. Ziemlich unbeständig. Schmilzt bei 140—150°. Wird von heifsem Wasser und Alkalien sofort in H_2SO_4 und Fluoresceïn zerlegt.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Man kocht Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Alkohol, filtrirt nach 24 Stunden die Krystalle ab, löst sie dann in Eisessig und fällt die Lösung mit Alkohol (BAEYER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Dibenzoat $C_{34}H_{20}O_7 = C_{20}H_{10}(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° (BAEYER). — Farblose Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Aceton.

Dibromfluoresceïn $C_{20}H_{10}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen von, in Essigsäure suspendirtem, Fluoresceïn mit einer Lösung von (4 At.) Brom in Eisessig (BAEYER). — Rothbraune, grün glänzende Nadeln. Schmelzp.: 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_2O_7 = C_{20}H_8Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 208—210°.

Tetrabromfluoresceïnsäure $C_{20}H_{10}Br_4O_6 = O(C_6H_2Br_2)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Eosinkalium in 2 Thln. Wasser, giebt 10 Thle. möglichst conc. Kalilauge hinzu und erhitzt (15 Min. lang) auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Aus der intensiv blauen Lösung fällen Mineralsäuren die freie Säure $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ als röthlichgelben Niederschlag. Dieselbe ist sehr unbeständig; sie löst sich in Alkalien mit blauer Farbe.

Anhydrid (Tetrabromfluoresceïn, Eosin) $C_{20}H_8Br_4O_5 = O\langle{}^{C_6H_2Br(OH)}_{C_6H_2Br(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Fluoresceïn mit 4 Thln. Eisessig und fügt eine 20procentige Lösung von Brom in Eisessig hinzu. Das ausgeschiedene Eosin bindet man an Kali, zersetzt das Kaliumsalz durch verd. Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (BAEYER, *A.* 183, 38). — Technische Darstellungen von Eosin und Eosinsalzen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1185. — Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen $C_{20}H_8Br_4O_5.C_2H_6O$; aus wässrigem, mit HCl versetztem, Alkohol werden matt fleischfarbene, alkoholfreie Krystalle erhalten. Das frisch gefällte, amorphe Eosin ist in Alkohol bedeutend löslicher als das krystallisirte. Die Lösung ist rothgelb; durch die geringste Menge freien Alkalis erhält sie eine gelbgrüne Fluorescenz. Eosin ist fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Dibromresorcin und die Säure $C_{14}H_8Br_2O_5$ (Dibrommonoresorcinphtaleïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Körper $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3$. Eosin geht beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das sich an der Luft wieder oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Fluoresceïn und dann Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5$. — Eosin ist eine kräftige zweibasische Säure, deren Salze meist unlöslich in Wasser sind und von Essigsäure nur unvollständig zerlegt werden. — $(NH_4)_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Feine rothe Nadeln. — $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + 5H_2O$. Trikline Krystalle (aus 60procentigem Alkohol), die im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Löslich in 2 Thln. Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisiren kleine, rothbraune Krystalle: $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + C_2H_6O$. — Die concentrirte, wässrige Lösung des Kaliumsalzes ist dunkelgelbroth, die verdünnte rothgelb, mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum der äufserst verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Natrium- (und Kalium-)Eosin bilden das käufliche „wasserlösliche" Eosin. — $Ca.C_{20}H_6Br_4O_5 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{20}H_6Br_4O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. Eosinkalium, 1 Thl. $BaCl_2$ und 60 Thln. H_2O zum Sieden. — Gelbrothe, rhombische Täfelchen, mit grünem Glanze. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{20}H_6Br_4O_5$. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — Rother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grün und glänzend wird. — $C_{20}H_6Br_4O_5(Pb.OH)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. — Gleicht dem neutralen Salze. — $Ag_2.C_{20}H_6Br_4O_5$.

Dunkelrother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grünglänzend wird. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther (Methylerythrin) $C_{21}H_{10}Br_4O_5 = CH_3.C_{20}H_7Br_4O_5$. Feine Nadeln oder kleine, rothe Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ (BAEYER).

Aethyläther $C_{22}H_{12}Br_4O_5 = C_2H_5.C_{20}H_7Br_4O_5$. 1. Rother Monoäthyläther (Erythrin). *Darstellung.* Man erhitzt Eosinkalium mit (15 Thln.) Alkohol und Kaliumäthylsulfat $C_2H_5.KSO_4$ auf 140—150°, behandelt das Produkt mit Wasser und zerlegt die hierbei sich nicht lösenden Krystalle mit Alkohol und Essigsäure (BAEYER). — Rothe, warzige Krystalle (aus Alkohol). Löst sich reichlich in Alkohol bei längerem Sieden, bedeutend leichter in $CHCl_3$, leicht in warmem Eisessig. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° wird daraus glatt Eosin regenerirt. — Einbasische Säure. — $K.C_{22}H_{11}Br_4O_5 + H_2O$. Grofse, grün glänzende Krystalle (Rhomboëder?). Sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, aber leicht in warmem Alkohol von 50%, sehr wenig löslich in verdünnter Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung. Giebt mit Silbernitrat einen rothen, amorphen Niederschlag, der im durchfallenden Lichte violett ist und beim Stehen oder Erwärmen krystallinisch wird. Das trockne Silbersalz hat einen grünen Metallglanz und ist im durchfallenden Lichte intensiv blau.

2. Farbloser Monoäthyläther. *Darstellung.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Erhitzen von Eosinsilber mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° (BAEYER). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei zunächst der Monäthyläther auskrystallisirt und der meiste Diäthyläther ungelöst bleibt. Zur Reinigung kocht man den Monäthyläther mit Alkohol (von 50%) und Kali und fällt die Lösung mit Essigsäure. — Gelbe, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Essigsäure. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Eosin.

Diäthyläther $C_{24}H_{16}Br_4O_5 = (C_2H_5)_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (BAEYER). — Kleine, rothe Rhomboëder (?). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether; leicht in $CHCl_3$ und Eisessig mit rothgelber Farbe. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl verseift.

Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HBr_2Cl)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Eosin und PCl_5 eine Stunde lang auf 100°, giebt dann Wasser hinzu, kocht das Produkt mit verd. Natronlauge aus und erhitzt es mit der 70-fachen Menge Vitriolöl auf 150°. Die filtrirte Lösung wird in das dreifache Volumen Alkohol gegossen, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und mit Wasser versetzt (BAEYER). — Fast farblose, feine Nadeln; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich leicht in Vitriolöl. Sublimirbar. Sehr beständig gegen Alkalien.

Diacetat (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. — Nadeln. Schmelzp.: 278°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, bedeutend leichter in siedendem Benzol und $CHCl_3$ (BAEYER).

Verbindung $C_{40}H_{18}Br_7O_{10}$. *Darstellung.* Man kocht 5 Minuten lang 1 Thl. Eosin mit 20 Thln. Vitriolöl, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in sehr verdünnter Kalilauge und giebt zur Lösung alkoholisches Kali. Es scheidet sich ein dunkelblaues Kaliumsalz aus, das man durch HCl zerlegt (BAEYER). $2C_{20}H_8Br_4O_5 = C_{40}H_{18}Br_7O_{10} + HBr + H_2$. — Dunkel-stahlblaue Nadeln (aus Aceton). Verkohlt beim Erhitzen. Schwer löslich, mit violetter Farbe, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, Aceton. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit grünblauer Farbe.

Dinitrofluoresceïnsäure $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_8 = O(C_6H_2.NO_2.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Kalilauge (von 15%) und Fällen der Lösung mit HCl oder Essigsäure (BAEYER). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Aether; löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Ziemlich beständig. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl in das Anhydrid über.

Anhydrid (Dinitrofluoresceïn) $C_{20}H_{10}N_2O_9 = C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Fluoresceïn in 20 Thln. Vitriolöl und Versetzen der auf 0° abgekühlten Lösung mit 2 Thln. rauchender Salpetersäure (B.). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten. Löslich in Kali mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht [Bildung des Salzes $K_2.C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_6$]. Giebt mit Zinn und Salzsäure Diamidofluoresceïn (?).

Diacetat $C_{24}H_{14}N_2O_{11} = C_{20}H_8(NO_2)_2(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (B.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leicht in warmem Eisessig.

Tetranitofluoresceïn $C_{20}H_8N_4O_{13} = C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. *Darstellung.* Man übergiefst Fluoresceïn mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, fällt — sobald die heftige Reaktion vorüber ist — mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol und löst ihn durch längeres Kochen mit 50 Thln. Eisessig (BAEYER). — Krystallwarzen. Zersetzt sich beim Schmelzen; verpufft in höherer Temperatur heftig. Etwas löslich in heifsem

Wasser, schwer in Alkohol mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe ohne Fluorescenz. Verändert sich nicht beim Kochen mit verd. Kalilauge. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat. Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, das in Nadeln krystallisirt und sich sehr schwer in Alkohol löst.

Dibromdinitrofluoresceïn $C_{20}H_8Br_2N_2O_9 = C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromfluoresceïn in kalter, rauchender Salpetersäure; durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Tetranitrofluoresceïn (BAEYER). — Derbe, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann einen fast farblosen Körper [die Säure $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O_6$?].

2. **Hydrochinonphtaleïnsäure.** *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und Vitriolöl auf 130—140° (GRIMM, *B.* 6, 507). — Die freie Säure erhält man beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Anhydrids mit Wasser. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen und geht bei 160 bis 180° wieder in das Anhydrid über.

Aethylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_2H_5.C_{20}H_{13}O_6$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Anhydrids in Alkohol. — Nadeln. Zerfällt bei 110° in Alkohol und das Anhydrid (GRIMM).

Anhydrid (Hydrochinonphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und der 2—3-fachen Menge $SnCl_4$ 12—14 Stunden lang auf 120—130°. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (EKSTRAND, *B.* 11, 714). — Lange Nadeln (aus Aether). Löst sich sehr wenig in heifsem Wasser; beim Erkalten krystallisirt Hydrochinonphtaleïnsäure. Leicht löslich in Weingeist, Eisessig und Aceton; wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Geht beim Lösen in Weingeist in den Aethylester und beim Lösen in verdünntem Alkohol in die Säure über. Löst sich in Alkalien mit tief violetter Farbe. Schmelzp.: 226—227° (EKSTRAND). Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge in die Säure $C_{20}H_{14}O_5$ über.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. Farblose Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 210° (EKSTRAND).

Pentabromhydrochinonphtaleïn $C_{20}H_7Br_5O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Hydrochinonphtaleïn (EKSTRAND). — Kleine Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in Alkalien farblos.

2. **Säure** $C_{22}H_{18}O_6 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(CH_3).OH\\C_6H_2(CH_3).OH\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Orcin und Vitriolöl. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_7H_6(OH)_2 = C_{22}H_{16}O_5 + 2H_2O$ (E. FISCHER, *A.* 183, 63).

Anhydrid (Orcinphtaleïn) $C_{22}H_{16}O_5 = O[C_6H_2(CH_3).OH]_2.C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Stunden lang 3 Thle. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. destillirtem Orcin und 5 Thln. Vitriolöl auf 135°, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, löst es in verdünnter Kalilauge, kocht die Lösung einige Zeit und fällt dann mit Essigsäure. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht und aus trocknem Aceton umkrystallisirt. — Farblose, kleine Prismen. Bräunt sich von 230° an. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure; unlöslich in Aether und Benzol. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit intensiv dunkelrother Farbe. Bildet mit Mineralsäuren intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche in Wasser löslich sind. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge in die Säure $C_{22}H_{18}O_4$ (Orcinphtalin) über. — $C_{22}H_{16}O_5.HCl$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Orcinphaleïn mit überschüssiger conc. Salzsäure. — Dunkelrothe Flocken. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aceton. Verliert beim Erwärmen für sich oder mit Wasser die Salzsäure.

Monoacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{22}H_{15}(C_2H_3O)O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Orcinphtaleïn mit Essigsäure auf 150° (FISCHER). — Gelbrothe Krystalle. Löslich in Alkalien; in Essigsäure schwerer als Orcinphtaleïn.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (FISCHER). — Seideglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Unlöslich in wässrigen Alkalien. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Tetrabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{12}Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Orcinphtaleïn (FISCHER). — Gelbes Krystallpulver.

Verkohlt beim Erhitzen. Löst sich nur in einem Gemisch von CS_2 und Aceton und leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung ist fast schwarz, im verdünnten Zustande dunkelbraun mit schwärzlich-grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkalien tritt keine Zersetzung ein.

Pentabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{11}Br_5O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol mit Brom (F.). — Gelbes, unlösliches Pulver.

3. Säure $C_{23}H_{20}O_6$ (?).

Anhydrid (Homofluoresceïn) $C_{23}H_{18}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Kali (SCHWARZ, *B.* 13, 546). $3C_7H_6(OH)_2 + 2CHCl_3 = C_{23}H_{18}O_5 + 6HCl + H_2O$. — *Darstellung.* Man vermischt 10 g Orcin mit 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung, 80 ccm Aetznatronlösung (von 10%) und 8 ccm Chloroform, erhält das Gemisch — unter Durchleiten von Wasserstoff — 10—15 Min. lang in gelindem Sieden, filtrirt die rothen Nadeln des gebildeten Natriumsalzes ab und zerlegt sie durch Essigsäure. Das ausgeschiedene Homofluoresceïn wird aus (150 Thln.) siedendem Eisessig umkrystallisirt und die Krystalle des gebildeten Acetates bei 100^0 von der Essigsäure befreit. — Rothbraune, mikroskopische Krystallkörner. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; wenig löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in Erden und Alkalien unter Bildung von Salzen. Verbindet sich leicht mit Mineralsäuren zu gelben Verbindungen, die durch Verdünnen oder Erwärmen zerlegt werden. Die essigsaure Verbindung bildet dunkelrothe, metallgrünglänzende Nadeln oder Blättchen. Homofluoresceïn wird, in alkoholischer Lösung, durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natron in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das schon an der Luft sich wieder zu Homofluoresceïn oxydirt. — Schwache, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden krystallisiren in feinen, rothen Nadeln mit gelbem Metallglanz. Sie lösen sich in Wasser; die Lösungen fluoresciren grüngelb. Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. — $Na.C_{23}H_{17}O_5 + Na_2.C_{23}H_{16}O_5 + 6H_2O$. Verliert bei 100^0 das Krystallwasser und wird dann schwarzroth. — $Ba.C_{23}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Braunrothe Nädelchen oder Schuppen mit gelbem, metallischem Reflex. — $Ag_2.C_{23}H_{16}O_5$. Dunkelrother, flockiger Niederschlag.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{23}H_{18}O_5.(C_2H_3O)_2O = C_{23}H_{14}(C_2H_3O)_4O_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Kochen von Homofluoresceïn mit Essigsäureanhydrid (SCHWARZ). — Unkrystallinische Flocken (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem, starkem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl.

Tetrabromhomoeosin $C_{23}H_{14}Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von Homofluoresceïnnatrium in Eisessig oder absolutem Alkohol mit einer Lösung von (8 At.) Brom in Eisessig (SCHWARZ). — Rothbraune Blättchen. Löslich in Alkohol. — $Na.C_{23}H_{13}Br_4O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, mattrothe Nadeln, unlöslich in Natronlauge.

Hexabromhomoeosin $C_{23}H_{14}Br_6O_5$ (?). *Darstellung.* Wie bei der Tetrabromverbindung. — Aehnelt dem Tetrabromhomoeosin (SCHWARZ).

Trijodhomoeosin $C_{23}H_{15}J_3O_5$. *Darstellung.* Man übergiefst Homofluoresceïnnatrium mit einer alkoholischen Jodlösung und setzt Essigsäure hinzu (SCHWARZ). — Rothe, mikroskopische Krystalle. — $Na.C_{23}H_{14}J_3O_5$. Rothe, mikroskopische Nadeln. Löslich in heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol mit kirschrother Farbe. Unlöslich in Natronlauge.

Hexanitrooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Das Nitrat dieses Körpers entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. trocknem Homofluoresceïnnatrium mit 8—10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Auflösen des Nitrates in heifsem Wasser und Versetzen der Lösung mit verd. HNO_3 bis zur Trübung erhält man das freie Hexanitrooxyhomofluoresceïn (SCHWARZ). — Rothgoldfarbene, glimmerartige Blättchen. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht die Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$ und bei der Einwirkung von KCN die Säure $C_{25}H_{14}N_8O_{17}$. — $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3$. Gelbrothes Krystallpulver. Explodirt ohne zu schmelzen bei 180^0. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer in Aether. Wird von Wasser zersetzt. — $Na.C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6$. Rothglänzende Blättchen. — $Ag.C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6$. *Darstellung.* Durch Fällen des Natriumsalzes mit $Ag.NO_3$. — Kleine, rothglänzende Blättchen.

Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung des Nitrates von Hexanitrooxyhomofluoresceïn (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3 + 5NH_3 = (NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16} + NH_4.NO_3 + 2H_2O$. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl bereitet, bildet ein rothgelbes, körniges Pulver. — $(NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$ (bei 100^0). Rothgelbe Schuppen oder feine, hellgelbe Nädelchen. — $K_3.C_{23}H_{11}N_8O_{16}$ (bei 100^0). *Darstellung.* Durch Sättigen der freien Säure mit Kalilauge. — Bräunlichrothe Nadeln. — $K_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure. — Hellgelbe Kryställchen. — $Ag.C_{23}H_{13}N_8O_{16}$. *Darstellung.* Durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $Ag.NO_3$. — Hellgelbe Nadeln.

Hexamidooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{24}N_6O_6 = C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6.6HCl + H_2O$ entsteht beim Erwärmen von Hexanitro-

oxyhomofluoresceïnnitrat mit Zinn und conc. Salzsäure (SCHWARZ). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Reducirt Platinlösung. Beim Uebersättigen mit Alkali liefert das salzsaure Salz eine intensiv purpurfarbene Lösung.

Hexanitrohomofluoresceïncyaminsäure $C_{25}H_{14}N_8O_{17} + H_2O$. *Bildung.* Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen von Hexanitrooxyhomofluoresceïn mit einer verdünnten Cyankaliumlösung (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + 3CNH + H_2O = C_{25}H_{14}N_8O_{17} + CO_2 + NH_3$. — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch HCl abgeschieden, bildet ein lachsfarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K_3.C_{25}H_{11}N_8O_{17}$ (bei 100°). Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in reinem Wasser.

CLI. Säure $C_nH_{2n-36}O_6$.

Phenenyltribenzoësäure $C_{27}H_{18}O_6$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Tribenzoylenbenzol mit Kali. $C_6(C_6H_4.CO)_3 + 3H_2O = C_{27}H_{18}O_6$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1008). — Dicke Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 259—261°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird durch Natriumamalgam und durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° nicht verändert. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Triphenylbenzol. — $Na_3.C_{27}H_{15}O_6$. — $Ag_3.C_{27}H_{15}O_6$. Schleimiger Niederschlag.

o-Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3 = C_6(C_6H_4.CO)_3$. *Bildung.* Bei $^3/_4$-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalylessigsäure mit 60 Thln. Vitriolöl auf 100°. $3C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H = C_{27}H_{12}O_3 + 3CO_2 + 3H_2O$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1557). Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Malonsäureäthylester (oder Acetessigester) und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 925). — *Darstellung.* Aus Phtalylessigsäure und H_2SO_4. Man fällt die Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Kalilauge und krystallisirt ihn aus Nitrobenzol um. — Haarfeine, gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Nitrobenzol.

CLII. Säuren $C_nH_{2n-50}O_6$.

1. **Amarsäure** $C_{46}H_{42}O_6 + 2H_2O = \frac{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H}{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H} + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 4 Thln. Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ mit 1 Thl. Natron und Alkohol (ZININ, *J.* 1877, 812; *Ж.* 9, 298). — Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und geht bei 140—150°, unter Aufschäumen, in das Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° zerfällt Amarsäure in Pyroamarsäure $C_{16}H_{16}O_2$ und Benzoësäure. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{46}H_{40}O_6 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aether). — $K_2.C_{46}H_{40}O_6$. — Ca.Ā. Amorpher Niederschlag. — Ba.Ā + $2H_2O$. Rhombische Tafeln. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{46}H_{38}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt (ZININ).

2. **Isobutylamarsäure** $C_{50}H_{50}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzamaron mit Natron und Isobutylalkohol (ZININ, *J.* 1877, 814). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 175—179° unter Anhydridbildung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 14 Thln. siedenden Alkohols. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Benzoësäure und Benzylisobutylbenzoësäure $C_{18}H_{20}O_2$. Die Lösungen der Alkalisalze gestehen beim Erkalten zur Gallerte. — $Ba.C_{50}H_{48}O_6 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{50}H_{48}O_4$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Isobutylamaronsäure (ZININ).

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

CLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_7$.

Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch

auf Cholsäure; bei der Oxydation von Cholesterin durch Salpetersäure (aber nicht mit Chromsäuregemisch) (TAPPEINER, *A.* 194, 216; vrgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 160; SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Bei der Oxydation von Hyoglykocholsäure durch HNO_3 (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 228). — *Darstellung.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 800 g H_2O und 300 g H_2SO_4 ein, filtrirt die noch warme Lösung, sobald die Reaktion nachgelassen hat, stumpft das Filtrat mit Na_2CO_3 ab und verdunstet bei niederer Temperatur (TAPPEINER). — Nadeln (aus Aether). In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; ziemlich leicht löslich in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Zerfällt beim Erhitzen über 100° und auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2 und Pyrocholesterinsäure. — Dreibasische Säure. Die Salze sind fast alle amorph. Die Alkalisalze lösen sich sehr schwer in Alkohol. — $K_3.C_{12}H_{13}O_7$ (TAPPEINER). — $Ba_3(C_{12}H_{13}O_7)_2 + 6H_2O$. Kann nicht durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten werden, sondern nur durch Kochen mit Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts durch CO_2. Erhitzt man eine kaltgesättigte Lösung der Säure in Barytwasser auf 120°, so scheidet sich das Salz in langen Prismen ab (T., *B.* 12, 1628). Das durch Abdampfen der Lösung erhaltene Salz reagirt alkalisch und ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Geht oberhalb 100° langsam in pyrocholesterinsaures Salz über. — $Ag_3.C_{12}H_{13}O_7$. Flockig-käsiger Niederschlag. — $Ag.C_{12}H_{15}O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Silbernitrat oder Silberacetat (T.). — Leicht löslich in Alkohol und daraus in hexagonalen Krystallen krystallisirend; viel weniger löslich in Wasser.

CLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Säuren $C_7H_4O_7$.

1. **Mekonsäure** $C_7H_4O_7 + 3H_2O = OH.C_5HO_2(CO_2H)_2 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium. — *Darstellung.* Man zieht Opium mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit $CaCO_3$ und verdampft, wobei mekonsaures Calcium ausfällt. Den Niederschlag behandelt man dreimal mit einem Gemenge von 20 Thln. siedenden Wassers und starker Salzsäure (GREGORY, *A.* 24, 43), löst die freie Säure in NH_3, krystallisirt das Ammoniaksalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es durch HCl (HOW, *A.* 83, 352). — Blättchen oder rhombische Tafeln (BURGHARDT, *J.* 1874, 619). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CO_2 und Komensäure $C_6H_4O_5$ und dann in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Schon beim Kochen mit Wasser, und noch leichter beim Kochen mit verd. Mineralsäure, tritt Spaltung in CO_2 und Komensäure ein. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 4 Thln. kochenden Wassers (ROBIQUET, *A.* 5, 94); leicht löslich in Alkohol, wenig in absolutem Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische, blutrothe Färbung (Nachweis von Opium). Die Färbung wird (ähnlich wie jene des Eisenrhodanids) durch Oxalsäure und Phosphorsäure (namentlich HPO_3) zerstört (DUPRÉ, *J.* 1875, 907). Wird von Salpetersäure lebhaft zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Silberlösung und etwas Salpetersäure entstehen CO_2, Oxalsäure und ein Niederschlag von Cyansilber (LIEBIG, *A.* 5, 286). Beim Kochen mit Kalilauge tritt totale Zerstörung in CO_2, Oxalsäure u. a. Körper ein, während beim Kochen mit Ammoniak nur Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ gebildet wird. Von Bromwasser wird Mekonsäure sofort in Komensäure übergeführt. Auch HJ erzeugt nur Komensäure, während Natriumamalgam zu Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$ reducirt (KORFF, *A.* 138, 195).

Salze: HOW, *A.* 83, 352. — $NH_4.C_7H_3O_7 + xH_2O$. Feine Nadeln, die sauer reagiren; — $(NH_4)_2.C_7H_2O_7 + H_2O$. Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7HO_7)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser (ROBIQUET; STENHOUSE, *A.* 51, 231). — Eisenoxydsalze: STENHOUSE. — $Ag_3.C_7HO_7$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (LIEBIG, *A.* 26, 114). — $Ag_2.C_7H_2O_7$. Weißer Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (L.).

Anilinsalz $2C_6H_7N.C_7H_4O_7$. Krystalle (KORFF, *A.* 138, 195). — Mekonsaurer Harnstoff $3CH_4N_2O.C_7H_4O_7$ (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Mekonäthylestersäure $C_9H_8O_7 = C_2H_5.C_7H_3O_7$. *Darstellung.* Beim Sättigen einer Lösung von Mekonsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas scheidet sich, nach einiger Zeit, Mekonäthylestersäure ab, während Mekondiäthylestersäure gelöst bleibt (HOW, *A.* 83, 358). — Glänzende, kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 158—159°. Sehr leicht löslich in Aether, heißem Alkohol und siedendem Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Reagirt stark sauer. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. — $Ba.C_9H_6O_7$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_9H_7O_7)_2$ (bei 100°). Gelbe, rhombische Krystalle. — $Ag.C_9H_7O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser).

Mekondiäthylestersäure $C_{11}H_{12}O_7 = (C_2H_5)_2.C_7H_2O_7$. *Darstellung.* Man kocht Mekonsäure mit absol. Alkohol und conc. Schwefelsäure und gießt die syrupförmige Masse in Wasser (How). — Abgeplattete Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $NH_4.C_{11}H_{11}O_7$. Gelbe Nadeln (aus Weingeist). — $Ba(C_{11}H_{11}O_7)_2$. Halbgallertartiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Mekonsäuremekonäthylestersäure $C_{16}H_{12}O_{14} = C_2H_5.C_7H_3O_7.C_7H_4O_7$. *Bildung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung der Mekonäthylestersäure, wenn statt absoluten Alkohols gewöhnlicher Weingeist angewandt wird (How). — Amorphes Pulver, ungemein löslich in heißem Wasser. Löst sich in heißem, wässrigen Ammoniak, ohne dass mekonamidsaures Ammoniak sich ausscheidet.

Mekonsäuretriäthylester $C_{13}H_{16}O_7 = C_7HO_7(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus mekondiäthylestersaurem Silber und C_2H_5J (Ost, *J. pr.* [2] 23, 439). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°.

Mekonamidsäure $C_7H_5NO_6 = NH_2.C_7H_3O_6$. *Bildung.* Beim Vermischen von Mekonäthylestersäure mit Ammoniaklösung scheidet sich bald mekonamidsaures Ammoniak aus (How). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl erhalten und krystallisirt aus Wasser in Rinden. — $NH_4.C_7H_4NO_6$. Gelber, gallertartiger Niederschlag, der zu einem gelben Pulver austrocknet. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zersetzung; unlöslich in kaltem Alkohol.

Diamidomekonsäure $C_7H_6N_2O_5 = (NH_2)_2.C_7H_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Mekondiäthylestersäure mit Ammoniak (How, *J.* 1855, 494). — Grauweißes Pulver; reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

2. **Säure** $C_7H_4O_7$ (?). *Bildung.* Aus Komenäthylestersäure $C_2H_5.C_6H_3O_5$ und Natriumamalgam — s. S. 626.

2. Säuren $C_8H_6O_7$.

1. **Gallocarbonsäure** $C_8H_6O_7 + 3H_2O = (OH)_3.C_6H(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Pyrogallocarbonsäure $C_7H_6O_5$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, oder von Gallussäure $C_7H_6O_5$, mit Ammoniumcarbonat auf 130° (Senhofer, Brunner, *M.* 1, 468). — Das Rohprodukt wird durch HCl zerlegt, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit $BaCO_3$ und Wasser geschüttelt, wodurch das unzersetzte Pyrogallol im Aether gelöst bleibt. Die gebildeten Baryumsalze kocht man mit Wasser aus und erhält zunächst Krystalle des viel schwerer löslichen gallocarbonsauren Baryums. — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Verliert erst bei 180° alles Krystallwasser. Schmilzt oberhalb 270° unter Entwicklung von CO_2. Löslich in über 2000 Thln. Wasser von 0°, leichter in Aether und besonders in Alkohol; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter eine grünbraune Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 140° unverändert. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat (oder $MgCO_3$) färbt sich der Bodensatz rothviolett, mit $BaCO_3$ nur grau. — $K_2.C_8H_4O_7 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_7 + 6H_2O$. Röthliche, flache Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_4O_7 + H_2O$. Mikroskopische, graue Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser entsteht ein dunkelblaues Pulver $Ba_3.C_8H_2O_7$ (?). — $Ag_2.C_8H_4O_7$. Eine Lösung der Säure in wässrigem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen weißen, amorphen Niederschlag, der am Lichte rasch blaugrün wird.

2. **Carbogallussäureäthylester** $C_{12}H_{14}O_7 = (OH)_3.C_6H(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von (Natrium-?) Gallussäureäthylester mit Chlorameisensäureester (Drechsel, Möller, *J. pr.* [2] 17, 164). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116,5°. Löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

3. Ipecacuanhasäure $C_{14}H_{18}O_7$.

Vorkommen. In der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha (Willigk, *J.* 1850, 390). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit verd. Essigsäure behandelt. Die Lösung fällt man mit Bleiessig und etwas NH_3, vertheilt den Niederschlag in Aether und zerlegt ihn durch H_2S. — Amorph, röthlichbraun. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt Silber- und Quecksilbersalze. — $Pb.C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$ u. a. Bleisalze. — Die freie Säure wird durch Bleiessig aber nicht durch Bleizucker gefällt.

4. Chologlykolsäure $C_{26}H_{42}O_7$ — s. S. 629.

CLV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. **o-Phenoltricarbonsäure** (*Oxytrimesinsäure*) $C_9H_6O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H)_3(CO_2H:OH:CO_2H:CO_2H = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-salicylsaurem Natrium im Kohlensäurestrome über 300°. $C_7H_6O_3 + 2CO_2 = C_9H_6O_7$ (OST, *J. pr.* [2] 14, 95). Beim Schmelzen von Sulfamintrimesinsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 204). — *Darstellung.* Man erhitzt scharf getrocknetes Natriumphenol $C_6H_5.ONa$ im Kohlensäurestrome zunächst auf 180° (um Salicylsäure zu bilden) und dann längere Zeit (bei 900 g $C_6H_5O.Na$ — 80—90 Stunden) auf 360°, bis kein Phenol mehr überdestilliert (OST, *J. pr.* [2] 15, 302). Der Retorteninhalt wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, filtrirt und das Filtrat, nach dem genauen Neutralisiren mit NH_3, durch überschüssiges Chlorbaryum gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch einen großen Ueberschuß an heißer Salzsäure. Die freie Säure wird wieder mit NH_3 neutralisirt, mit $MgSO_4$ gefällt und der Niederschlag durch HCl zerlegt (OST, *J. pr.* [2] 17, 284). — Krystallisirt aus concentrirten, heißen, wässrigen Lösungen mit $1H_2O$ in Warzen und aus verdünnten Lösungen mit $2H_2O$ in langen, feinen Nadeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser; oberhalb 180° tritt Zerlegung in CO_2, Salicylsäure, a-Oxyisophtalsäure und Phenol ein. Löslich in 200 Thln. Wasser bei 10°, bedeutend leichter in heißem. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung (JACOBSEN, *A.* 206, 205). Liefert mit PCl_5 zunächst das entsprechende Chlorid, beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorphosphor aber das Chlorid der Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6$. Vermag nicht mehr sich mit CO_2 zu verbinden. — Die **neutralen Salze** sind unlöslich oder schwer löslich (OST, *J. pr.* [2] 14, 113). — $Ca(C_9H_5O_7)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der freien Säure mit $CaCl_2$. — Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — $Ca_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der mit NH_3 neutralisirten Säure durch $BaCl_2$. — Krystallinisch; unlöslich in heißem Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_7 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich in viel heißem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und HCl. — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 25 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Aether (OST). — $Na(C_2H_5)_3.C_9H_2O_7$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischer Natronlauge. — Der krystallinische Niederschlag geht bald in große, schiefwinkelige Prismen über. Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von **diäthylestersaurem Natrium**.

Oxytrimesindiäthylestersäure $C_{13}H_{14}O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H + H_2O$. Lange, breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 148° (OST). — $Na.C_{13}H_{13}O_7 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol.

2. **Säure** $C_{18}H_{24}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure. $2CH_2(C_7H_5O_2).CO_2H + 10H = C_{18}H_{24}O_7 + H_2O$ (OTTO, *A.* 145, 350). — Dickflüssige, nach menschlichen Fäces riechende Masse. Unlöslich in Wasser und reinem Aether, leicht löslich in Benzol und Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{22}O_7$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Cholansäure** $C_{24}H_{36}O_7$ — s. S. 1598.

CLVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. **Glaukomelansäure** $C_{12}H_6O_7$ (?). *Bildung.* Eine Lösung von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ in mäßig starker Kalilauge scheidet, beim Stehen an der Luft, schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium aus (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 55, 138). — $K_2.C_{12}H_4O_7 + 2H_2O$. Schwarzes, glänzendes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser mit dunkler Purpurfarbe; unlöslich in Alkohol, löslich in heißer, conc. Kalilauge mit tief smaragdgrüner Farbe. Wandelt sich beim Erwärmen mit Wasser in ellagsaures Kalium um. Aus glaukomelansaurem Kalium scheidet sich, beim Erwärmen mit Salzsäure, Ellagsäure aus.

2. **Glaukohydroellagsäure** $C_{14}H_{10}O_7 = CH_2<{C_6H(OH)_3 \atop C_6H(OH)_2.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1497; COBENZL, *M.* 1, 671). — Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue und hierauf eine grüne Färbung; auch mit $FeSO_4$ entsteht eine blaue Färbung.

3. **Lecanorsäure** $C_{16}H_{14}O_7$ — s. S. 1527.

4. **Evernsäure** $C_{17}H_{16}O_7$ — s. S. 1530.

5. **Säuren** $C_{18}H_{18}O_7$.

1. *α*-**Usninsäure** $C_{18}H_{18}O_7$ oder $C_{54}H_{50}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* In Flechtenarten: Usneaarten (KNOP, *A.* 49, 104), Ramalina calicaris (var. fraxinea und chnaumatica) (STENHOUSE, *A.* 68, 98; HESSE, *A.* 117, 344), Cladonia rangiferina *Ach.* (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 8). — *Darstellung.* Man macerirt die Flechten (Usnea florida, Cladonia, STENHOUSE; — Ramalina cal., HESSE) 20 Min. lang mit verd. Sodalösung, fällt die Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und Wasser bei 40° und fällt das Filtrat mit HCl (STENHOUSE, *A.* 155, 51). Die freie Säure wird mit (10 Thln.) Wasser und überschüssigem Natron versetzt, die filtrirte Lösung durch Eintragen von festem Natriumdicarbonat gefällt und der Niederschlag mit Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) gewaschen. Man löst ihn wieder in Natronlauge, fällt mit $NaHCO_3$, löst den Niederschlag in Alkohol und Natronlauge, fällt die Lösung mit Essigsäure oder HCl und krystallisirt die Säure aus Benzol um (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 39, 234). — Schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 202° (HESSE). Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Aether, ziemlich löslich in siedendem Aether. Sehr schwache Säure: wird aus dem Natrium- und Calciumsalz durch CO_2 ausgetrieben. Giebt bei der trocknen Destillation kein *β*-Orcin (ST.). Wandelt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl in Usnolsäure um. — $Na.C_{18}H_{17}O_7$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Säure mit 20 Thln. siedenden Wassers und soviel Natron, dass fast alle Säure sich löst. — Blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung wird durch CO_2 alle Säure gefällt (STENHOUSE, *A.* 155, 54). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit K_2CO_3. — Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (HESSE). — Beim Kochen der filtrirten Lösung von Usninsäure in Kalkmilch entsteht ein Niederschlag, der aus tiefgelben, rhomboïdalen Krystallen besteht. Dieses charakteristische Calciumsalz wird durch CO_2 völlig zerlegt (STENHOUSE). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzender Niederschlag (erhalten aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$), unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ist wasserfrei und löst sich, nur nach vorherigem Behandeln mit heißem Wasser, wieder in Alkohol (KNOP). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grasgrüner Niederschlag (K.).

Usnolsäure $C_{27}H_{24}O_{10}$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Usninsäure in 3 Thln. kaltem Vitriolöl wird 3 Stunden lang auf 60° erwärmt, dann, nach dem Erkalten, in 15 Thln. Wasser gegossen und der abfiltrirte Niederschlag mit 30 Thln. Wasser übergossen, wieder filtrirt und mit 10 Thln. Alkohol gekocht. Man lässt nun 1 Tag lang stehen, filtrirt und löst den Niederschlag in 40 Thln. kochenden Alkohols (STENHOUSE, GROVES). — Kleine, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 213,5°. Fast unlöslich in Aether, CS_2, C_6H_6, wenig löslich in kochendem Alkohol.

2. *β*-**Usninsäure** (Cladoninsäure) *Vorkommen.* In der Cladonia rangiferina (HESSE, *A.* 117, 346). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Verhält sich im allgemeinen wie *α*-Usninsäure. Giebt bei der trocknen Destillation *β*-Orcin $C_8H_{10}O_2$. (STENHOUSE, *A.* 155, 58).

6. **Barbatinsäure** $C_{19}H_{20}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben viel Usninsäure, in der Flechte Usnea barbata (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 302). — *Darstellung.* Die von beigemengter Evernia u. s. w. möglichst gereinigte Flechte (1 Thl.) wird viermal mit je 20 Thln. Wasser und $^1/_{10}$ Thl. CaO (vorher gelöscht) ausgezogen, die Lösungen sofort mit HCl gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit säurehaltigem Wasser stehen gelassen. Er wird dann abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit 40 Thln. Benzol ausgekocht. Die Benzollösung destillirt man auf $^1/_6$ des Volumens ab und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt mit kleinen Mengen Aether. Hierbei bleibt die in kaltem Aether wenig lösliche Usninsäure zurück. Die in Lösung gegangene Barbatinsäure krystallisirt man aus Benzol um, oder man löst sie in sehr verdünnter Kalilauge und fällt durch Einleiten von CO_2 saures barbatinsaures Kalium. — Nadeln oder längliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 186°. Zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit Kalkmilch in CO_2 und *β*-Orcin $C_8H_{10}O_2$.

CLVII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. **Quercetinsäure** $C_{15}H_{10}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Querciglucin, wenn 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. KOH nur so lange erhitzt wird, bis eine in Wasser gelöste Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt (HLASIWETZ, *J.* 1859, 525; HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). — Feine, seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauschwarze Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali nur Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit Harnstoff.

Diacetylquercetinsäure $C_{19}H_{14}O_9 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_7$. *Bildung.* Aus Quercetinsäure und Acetylchlorid (PFAUNDLER, *A.* 119, 213). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Reducirt Silber- und Kupfersalze. Färbt sich kaum mit Eisenchlorid.

2. **Carbonusninsäure** (Usninsäure) $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{19}H_{16}O_8$ (?). *Vorkommen.* In der (zuweilen auf Chinarinden vorkommenden Flechte) Usnea barbata *Hoffm.* (HESSE, *A.* 137, 241; SALKOWSKI, *B.* 8, 1459) und in Zeora sordida (PATERNÒ, *J.* 1875, 612; 1878, 830). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte Zeora sordida mit Aether aus (P.). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (STRÜVER, *J.* 1878, 831). Schmelzp.: 195,4° (cor.) (HESSE). Löslich in 334 Thln. Aether bei 20°; schwer löslich in Alkohol (H.). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Decarbousninsäure und beim Erhitzen mit Kali in CO_2 und Pyrusninsäure. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub einen flüssigen Kohlenwasserstoff.

Carbonusninsaures Anilin (?). *Darstellung.* Durch Vermischen der Säure mit Alkohol und Anlin (P.). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (P.).

$K.C_{19}H_{15}O_8$. Krystallisirt aus Alkohol (von 93 %) mit $1H_2O$ in gelben, platten Prismen und aus wässrigem Alkohol mit $3H_2O$ in blassgelben Blättern (HESSE, *B.* 10, 1325). — Mit den Erden bildet Carbonusninsäure farblose, neutrale Salze und gelbe, basische Salze. Letztere werden erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkwasser (u. s. w.) (SALKOWSKI).

Für die Carbonusninsäure geben SALKOWSKI und PATERNÒ die Formel $C_{18}H_{16}O_7$, HESSE dagegen $C_{19}H_{16}O_8$. — In der Usnea barbata kommen abwechselnd Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ und Carbonusninsäure vor.

Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$ oder $C_{17}H_{18}O_6$ (?). *Bildung.* Man erhitzt Carbonusninsäure 3—4 Stunden lang mit 3—4 Thln. Alkohol auf 150° (PATERNÒ, *J.* 1875, 613). ($C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$?). — Lange, dünne, hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung.

Vielleicht identisch mit Usnetinsäure $C_9H_{10}O_3$ (S. 1471).

Pyrousninsäure $C_{17}H_{12}O_5$ (PATERNÒ), $C_9H_8O_4$ (SALKOWSKI) oder $C_{18}H_{18}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbonusninsäure mit Kalk (S., *B.* 8, 1461; P., *J.* 1875, 614). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{18}H_{18}O_8$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Carbonusninsäure mit $2^1/_2$ Thln. Wasser und $2^1/_2$ Thln. KOH unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff. Dann wird mit HCl übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt (P.). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 195—197°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$. Die Lösung in Kali färbt sich, an der Luft, rasch grün und dann dunkel. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung.

Aethylester. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (SALKOWSKI). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löst sich in Soda wird aber aus dieser Lösung durch Aether ausgezogen.

Säure $C_8H_8O_2$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ (?). *Bildung.* Bei der Sublimation von Pyrousninsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome (SALKOWSKI; PATERNO). $C_{18}H_{18}O_8 = C_{16}H_{18}O_4 + 2CO_2$. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Wird aus der alkalischen Lösung durch anhaltendes Durchleiten von CO_2 gefällt.

Zeorin und Sordidin. *Vorkommen.* In geringer Menge in der Flechte Zeora sordida. Bleiben bei der Darstellung von Carbonusninsäure, aus dieser Flechte, in der ätherischen Mutterlauge gelöst (PATERNÒ, *J.* 1875, 863). — *Darstellung.* Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei Carbonusninsäure zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst Zeorin, welches man durch Waschen mit Chloroform von beigemengter Carbonusninsäure befreit.

Zeorin $C_{18}H_{22}O$. Sehr kleine, glasglänzende Pyramiden (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 230—231°. Unzersetzt flüchtig. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Sordidin $C_{16}H_{18}O_7$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

CLVIII. Säure $C_nH_{2n-22}O_7$.

Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_4(OH)_3O_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Krapp; bildet den Hauptbestandttheil des käuflichen Purpurins (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 13). — *Darstellung.* Rohes Purpurin (nach KOPP's Verfahren aus Krapp bereitet) wird mit kalter Sodalösung behandelt, die Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag wiederholt mit kaltem Alkohol behandelt, wobei zunächst Purpurin in Lösung geht (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 13, 256). — Oder: man zieht das rohe Pseudopurpurin zunächst wiederholt mit Chloroform aus und krystallisirt es dann daraus um (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1618). — Kleine, rothe Blättchen. Schmelzp.: 218—220° (L., P.). Löst sich schwer aber unzersetzt in kochendem Benzol oder Chloroform. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol; zerfällt beim Kochen mit Wasser und rascher beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Purpurin (ROSENSTIEHL). Löst sich in Alkalicarbonaten mit orangerother Farbe; aus der Lösung werden durch Alkohol Alkalisalze gefällt, welche beim Uebergiefsen mit Wasser einen Theil der Purpurincarbonsäure in Freiheit setzen. Zerlegt die Carbonate der Erden und bildet mit ihnen unlösliche Salze, die sich beim Kochen mit Wasser nicht verändern. Färbt daher nicht gebeizte Zeuge in Gegenwart von Kalksalzen (Unterschied von Purpurin). Löst sich zum Theil in Alaunlösung, indem gleichzeitig ein unlösliches Thonerdesalz entsteht. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge rasch in CO_2 und Purpurin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man Triacetylpurpurin (PLATH, *B.* 10, 614). Versetzt man, in kochendem Wasser suspendirte, Purpurincarbonsäure mit Brom, so bildet sich Brompurpurin.

CLIX. Säuren $C_nH_{2n-26}O_7$.

1. Gallin $C_{20}H_{14}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Ammoniak und Zinkstaub (BUCHKA, *A.* 209, 268). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nädelchen (aus Aether). Röthet sich schnell an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton; etwas schwerer in Wasser. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, in Cörulin $C_{20}H_{12}O_6$ übergeführt. Ziemlich leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure Gallol $C_{20}H_{18}O_6$ (S. 1404). Zerlegt kohlensaure Salze.

Tetracetylgallin $C_{28}H_{22}O_{11} = C_{20}H_{10}(C_2H_3O_2)_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gallin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Zerlegt Carbonate.

2. Phloroglucinphtalin $C_{20}H_{14}O_7 = O\langle{}^{C_6H_2(OH)_2}_{C_6H_2(OH)_2}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phloroglucinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_7$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_8$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1653). — Amorphe, röthlich gelbe, glänzende Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos, wird aber an der Luft hell orangefarben, in Folge der Bildung von Phloroglucinphtaleïn.

CLX. Säure $C_nH_{2n-30}O_7$.

Fluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CO.C_6H_3(OH)}_{CO.C_6H_3(OH)}\rangle O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit Trimellithsäureanhydrid, im Wasserstoffstrome, auf 200°. $2C_6H_6O_2 + C_9H_4O_5 = C_{21}H_{12}O_7 + 2H_2O$ (SCHREDER, *B.* 11, 1340). — Hellocker-

gelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ca_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). *Darstellung.* Durch anhaltendes Kochen der Säure mit $CaCO_3$. — Braunrothes, amorphes Pulver. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). Wird durch Alkohol als ein orangerothes, amorphes Pulver gefällt.

Diacetylderivat $C_{25}H_{16}O_9 = C_{21}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. — Hellgelbe Flocken (SCH.).

Dibromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{10}Br_2O_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung der Säure mit (2 Mol.) Brom. — Ziegelrothe Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (SCH.).

Tetrabromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_8Br_4O_7$. *Darstellung* Wie die Dibromsäure, unter Anwendung von 4 Mol. Brom (SCH.). — Dunkelorangerothes, amorphes Pulver. — $K_3.C_{21}H_5Br_4O_7$. Cantharidenartig glänzende Nädelchen, ganz wie Eosinkalium.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

CLXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Dicarbontetracarbonsäure $C_6H_4O_8 = (CO_2H)_2.C:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Natriumchlormaleïnsäureester (CONRAD, *B.* 13, 2161). $2CCl(Na)(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaCl$.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 57°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 328°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich nicht direkt mit Brom (CONRAD, *B.* 14, 619).

2. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$. *Bildung.* Findet sich, neben Uramidoglykuronsäure, im Hundeharn, nach der Fütterung mit Campher (SCHMIDEBERG, MEYER, *H.* 3, 422). — *Darstellung.* Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwärmt und dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrirten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, filtrirt, setzt zum Filtrat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Baryumsalz zerlegt man mit H_2SO_4, neutralisirt die freien Säuren mit Ag_2O und erhält beim Verdunsten zunächst das Silbersalz der α-Camphoglykuronsäure, dann jenes der β-Säure und schliefslich das der Uramidosäure.

1. α-Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Kleine, dünne Täfelchen. Löslich in 16—20 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100° und schmilzt dann bei 128—130°. $[\alpha]_D = -32,85°$. — $Ba.C_{16}H_{22}O_8$. *Darstellung.* Durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. — Glasige Masse. Durch längeres Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Krystalle erhalten, mit $2H_2O$, die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol lösten. — Durch Erwärmen der Säure mit Aetzbaryt entsteht ein schwerlösliches, basisches Salz. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + xH_2O$. Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2. β-Camphoglykuronsäure ist die amorphe Modifikation der α-Säure. Bei längerem Erwärmen mit Baryt geht die α-Säure in die β-Säure über. Syrup; erstarrt nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator zu einer spröden Masse, die bei 100° schmilzt. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + 3H_2O$. Krystalle; in Wasser etwas leichter löslich als das Salz der α-Säure.

Gegen Reagenzien verhalten sich beide Modifikationen gleich. Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure zerfallen sie in Campherol und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7.C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_6H_{10}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie CO_2, Ameisensäure, Camphersäure, Campherol und etwas Glykuronsäure.

Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *Darstellung.* Man kocht 1½—2 Stunden lang Camphoglykuronsäure mit 5procentiger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Aether aus (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in unregelmäfsigen, dünnen Tafeln. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt vor dem Schmelzen. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser; wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Liefert bei der Oxydation Camphersäure.

Uramidocamphoglykuronsäure (?). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Camphoglykuronsäure. — Das neutrale Baryumsalz ist amorph, in Wasser in allen Verhältnissen löslich und auch in heifsem, wässrigem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man es mit Baryt, so entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. Beim Kochen mit Baryt werden NH_3 und CO_2 abgeschieden. — Das Silbersalz ist amorph.

CLXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Säuren $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$.

1. **Hydropyromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 1—2 monatlichem Behandeln von Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam, bis das aus einer Probe dargestellte Baryumsalz sich leicht in Essigsäure löst (BAEYER, *A. Spl.* 7, 38; 166, 337). Die Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemisch von amorpher Hydropyromellithsäure und krystallisirter Isohydropyromellithsäure.

Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt in Nadeln, welche bei 120° das Krystallwasser verlieren und oberhalb 200° unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure schmelzen. Beim Erhitzen mit (6 Thln.) Vitriolöl werden Trimellithsäure $C_9H_6O_6$, Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet. — Die freie Säure giebt nur beim Erwärmen mit Barytwasser einen krystallinischen Niederschlag, während mit Bleiacetat sofort ein unlöslicher, flockiger Niederschlag ausfällt.

Der **Methylester** wird aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten. Er bildet kurze Nadeln, die bei 156° schmelzen und unzersetzt destilliren (BAEYER).

2. **Hydroprehnitsäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 333). — Syrup; trocknet zur gummiartigen Masse ein. Leicht löslich in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl CO_2, Isophtalsäure und etwas Prehnitsäure.

3. **Hydromellophansäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER. *A.* 166, 337).

2. Helianthsäure $C_{14}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* In den entschälten Samen der Sonnenblume (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1859, 590). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in gährungsfähigen Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff.

Säure $C_nH_{2n-12}O_8$.

Kaffeegerbsäure $C_{15}H_{18}O_8$ — s. Glukoside.

CLXIII. Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Säuren $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure** $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Mellithsäure. $C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2$ (ERDMANN, *A.* 80, 281). — *Darstellung.* Man destillirt langsam ein Gemenge von pyromellithsaurem Natrium und Vitriolöl. — Trikline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 264° und geht dabei in Anhydrid über (BAEYER, *A. Spl.* 7, 37). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,2 Thle. wasserfreie Säure, leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Gemenge von Hydro- und Isohydropyromellithsäure. — $Ca_2.C_{10}H_2O_8 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $Ag_4.C_{10}H_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{14}H_{14}O_8 = (CH_3)_4.C_{10}H_2O_8$. Grofse Blätter. Schmelzp.: 138°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Alkohol (BAEYER, *A.* 166, 339).

Aethylester $C_{18}H_{22}O_8 = (C_2H_5)_4.C_{10}H_2O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BAEYER). — Kurze, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_2O_4.Cl_4$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen der Säure mit PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 36). — Krystallinisch; leicht löslich in absolutem Aether. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich wieder in Pyromellithsäure über.

Anhydrid $C_{10}H_2O_4.O_2$. *Darstellung.* Durch Sublimation der Säure (BAEYER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 286°. Löst sich leicht in Wasser, unter Bildung von Pyromellithsäure.

α-Naphtol und Pyromellithsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 1065). 1. **Verbindung**

$C_{30}H_{18}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Naphtol mit Pyromellithsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* 4, 726). $C_{10}H_6O_8 + 2C_{10}H_7(OH) = C_{30}H_{18}O_8 + 2H_2O$. — Braunes Pulver; sehr leicht löslich, mit grüner Farbe, in Kali.

2. **Verbindung** $C_{40}H_{24}O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 250°. $C_{10}H_6O_8 + 3C_{10}H_7(OH) = C_{40}H_{24}O_8 + 3H_2O$. — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 245°. Sehr leicht löslich in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in Alkohol, Aether und Aceton.

3. **Verbindung** $C_{40}H_{22}O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 280—300°. — Kleine, ziegelbraune Körner (aus Holzgeist). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether; löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

4. **Verbindungen** $C_{50}H_{28}O_7$. Die α- und β-Modifikation dieser Verbindung entstehen, neben dem Körper $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol über 300°, bis kein Wasser mehr entweicht. $C_{10}H_6O_8 + 4C_{10}H_8O = C_{50}H_{28}O_7 + 5H_2O$. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und der unlösliche Antheil in heifsem Phenol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{50}H_{26}O_6$.

α-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, dünne Blättchen. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol. Löslich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt $2C_{50}H_{28}O_7.C_6H_5(OH)$.

β-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, kleine Nadeln. Löslichkeit wie bei α-$C_{50}H_{28}O_7$. Schmilzt oberhalb 360°.

γ-$C_{50}H_{28}O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol auf 300°. — Bräunliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265°. In Aceton viel löslicher als die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$.

5. **Verbindung** $C_{50}H_{26}O_6$. *Bildung.* Siehe die Verbindungen α- und β-$C_{50}H_{28}O_7$. — Löst sich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6.C_6H_6O$ in glänzenden, mikroskopischen Krystallen, die bei 260° das Phenol verlieren. Die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$ schmilzt unter Zersetzung weit über 360°. Unlöslich in Aether, Aceton, Benzol.

2. **Prehnitsäure** $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Trimesinsäure und Mellophansäure, beim Erhitzen eines Gemenges von Hydro- und Isohydropyromellithsäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl. $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_6O_8 + 2SO_2 + 4H_2O$ (BAEYER, *A.* 166, 325). — *Darstellung.* Man erhitzt das Gemenge, bis etwa die Hälfte der Schwefelsäure abdestillirt ist, dann giebt man Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, wobei Trimesinsäure zurückbleibt. Durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser wird alle Trimesinsäure entfernt. Dann neutralisirt man die Säuren mit NH_3, fällt mit Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der freien Säuren krystallisirt zunächst Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. Die Mutterlauge erhitzt man mit $BaCl_2$, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt die gefällten Baryumsalze der Prehnitsäure und Prehnomalsäure ab. Das Filtrat befreit man durch H_2SO_4 vom Baryt, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und erwärmt wieder mit $BaCl_2$, wodurch eine neue Menge der Baryumsalze gefällt wird. Die Barytniederschläge werden endlich in verdünnter Salzsäure gelöst, durch H_2SO_4 alles Baryum ausgefällt und die Lösung so lange mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, bis derselbe beim Verdunsten nicht mehr schwer lösliche Prehnomalsäure hinterläfst. Die wässrige Lösung giebt endlich, beim Verdunsten, Prehnitsäure, während Mellophansäure gelöst bleibt. — Sehr grofse, undeutliche Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und fängt bei 237°, unter Anhydridbildung, zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch Aether nur langsam aufgenommen. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydroprehnitsäure $C_{10}H_{10}O_8$ über.

Die freie Säure giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte langsam, beim Erwärmen sogleich, einen krystallinischen Niederschlag. Der in der Kälte erzeugte Niederschlag $Ba(C_{10}H_5O_8)_2 + 3H_2O$ besteht aus rhombischen Prismen. Das in der Hitze gefällte Salz $Ba.C_{10}H_4O_8 + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiacetat in kleinen, kurzen Nadeln erhalten. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{14}O_8 = (CH_3)_4.C_{10}H_2O_8$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 104—108°. Destillirt unzersetzt (BAEYER).

Das **Anhydrid** krystallisirt, schmilzt bei 239° und destillirt unzersetzt.

3. **Mellophansäure** $C_{10}H_6O_8$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Prehnitsäure. — Die Mutterlauge von der Darstellung der Prehnitsäure wird mit HCl versetzt, die gefällten Säuren, nach einigem Stehen, abfiltrirt und nach dem Trocknen geschmolzen. Trockner Aether entzieht der geschmolzenen (und pulverisirten) Substanz Beimengungen und hinterlässt Mellophansäureanhydrid (BAEYER, *A.* 166, 327). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 238° vollständig unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser;

wird aus der conc. wässrigen Lösung durch HCl in kurzen Prismen gefällt. Wird von Natriumamalgam in Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ übergeführt.

Die freie Säure wird durch $BaCl_2$, selbst in der Wärme, nicht gefällt. Barytwasser erzeugt aber einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in kleine, platte Nadeln umwandelt, die unlöslich in heißem Wasser sind. — Mit Bleizucker entsteht ein flockiger, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid. Entsteht beim Schmelzen der Säure. Die geschmolzene Masse erstarrt zu Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge unkenntlich werden. Sehr geringe Verunreinigungen in der Mellophansäure verhindern die Bildung von Eisblumen beim Erstarren. Das erstarrte Anhydrid schmilzt bei 164° (BAEYER).

2. Capsuläscinsäure $C_{18}H_{12}O_8$ — s. Gerbstoffe.

3. Rhodotannsäure $C_{14}H_{14}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern von Rhododendron ferrugineum (SCHWARZ, *J.* 1852, 685). Kann aus den Blättern durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Bleiacetat erhalten werden. — Bernsteingelbe Masse. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Giebt mit Zinnchlorür einen gelben Niederschlag. Scheidet beim Erwärmen mit Mineralsäuren rothgelbes Rhodoxanthin $C_{14}H_{14}O_8$ (?) aus.

CLXIV. Säuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

Hydrorufigallussäure (Tetrahydroellagsäure) $C_{14}H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen, mit H_2SO_4 angesäuerten, Lösung, von Gallussäure mit $KMnO_4$ (OSER, FLOEGL, *B.* 9, 135). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt oberhalb 180°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge mit grüner Farbe, die an der Luft rasch in Blau und dann mit der Zeit in Gelb übergeht. Wandelt sich beim Schmelzen mit Kali in einen isomeren Körper um. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren $C_{13}H_{10}$ (OSER, BÖCKER, *J.* 1879, 684).

Isomere Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Tetrahydroellagsäure mit 5 Thln. Kali (OSER, KALMANN, *M.* 2, 50). Man schmilzt, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 einen grünlichgelben Niederschlag liefert, fällt dann die Schmelze mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus heißem Wasser um. — Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln. Beginnt bei 200—220° zu sublimiren; zersetzt sich völlig oberhalb 230°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit Eisenvitriol eine olivengrüne Färbung. Löst sich in überschüssiger Natronlauge mit olivengrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft rasch karminroth wird. CO_2 ändert die Rothfärbung nicht, durch den geringsten Säureüberschuss geht aber die karminrothe Färbung in Gelb über (Anwendung des Körpers $C_{14}H_{10}O_8$ als Indikator in der Alkalimetrie.) Auch Alkalicarbonate, $MgCO_3$ und $CaCO_3$ bewirken eine Rothfärbung (Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Brunnenwasser.)

CLXV. Säure $C_nH_{2n-20}O_8$.

1. Cetrarsäure $C_{18}H_{16}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$, im isländischen Moos (Cetraria islandica) (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 144). — *Darstellung* — s. S. 454. Man reinigt die Säure durch Auflösen in kalter Kaliumcarbonatlösung, Fällen der Lösung mit HCl und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol. — Glänzende, haarfeine Krystalle. Schmeckt intensiv und rein bitter. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem und in Aether. Die Lösungen der Säure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft. — Die trockne Säure absorbirt Ammoniakgas gemäß der Formel $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}O_8$. — $Pb.C_{18}H_{14}O_8$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

2. Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben β-Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ (?), in der Flechte Lecanora atra (PATERNÒ, OGLIALORO, *J.* 1877, 811). — *Darstellung.* Die

Flechte wird mit Aether erschöpft und die ausgezogenen Säuren mit Chloroform behandelt, in welchem die Atranorsäure schwer löslich ist. — Kleine Prismen (aus siedendem Chloroform). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas mehr in Benzol, wenig löslich in kaltem Chloroform, ziemlich löslich in heißem. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Beim Kochen mit Anilin und Alkohol entsteht eine in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die bei 156° schmilzt.

3. **β-Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_8$ — s. Salicylaldehyd.

CLXVI. Säure $C_nH_{2n-22}O_8$.

Ellagsäure $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = CO\langle^{C_6H(OH)_2}_{C_6(OH)_2}$ (mit $O—CO$-Brücke) $+ 2H_2O$ (oder $C_{14}H_8O_9 + H_2O$?).

Vorkommen. In einigen orientalischen Bezoaren, die sich von den lithofellinsäurehaltigen Bezoaren dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern verkohlen und sich dabei mit glänzenden, gelben Krystallen bedecken, während die lithofellinsäurehaltigen Bezoare beim Erhitzen leicht schmelzen (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 55; 129). Im Castoreum (?) (WÖHLER, *A.* 67, 361). In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40) und Mirobolanen (s. Ellagengerbsäure). In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 266). In der Fichtenrinde (STROHMER, *M.* 2, 539). — *Bildung.* Die Gerbsäure der Granatwurzelrinde zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Zucker und Ellagsäure (REMBOLD, *A.* 143, 288). Entsteht, unter verschiedenen Verhältnissen, aus Gallussäure. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O + H_2$. So beim Erhitzen von Gallussäure mit Arsensäure (LÖWE, *Z.* 1868, 603); bei längerem Digeriren von Gallussäure mit Wasser und Jod (GRIESSMAYER, *A.* 160, 55); beim Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER, *A.* 159; 32). Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise von Gallussäure, durch Schimmeln eines wässrigen Galläpfelauszuges, wird immer nebenbei Ellagsäure gebildet. Zieht man die gebildete Gallussäure mit heißem Wasser aus, so bleibt Ellagsäure zurück. — *Darstellung.* Aus Dividivi. Die zerkleinerten Schoten werden mit kaltem Weingeist digerirt, der alkoholische Auszug verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Es fällt ein Theil der Ellagsäure aus; das wässrige Filtrat hält Ellagengerbsäure, die in Ellagsäure übergeführt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung und Uebergießen des Rückstandes mit Wasser wird eine neue Menge Ellagsäure abgeschieden (BARTH, GOLDSCHMIEDT. *B.* 11, 846). — Man digerirt die gepulverten Schoten einige Tage lang mit Wasser, verdampft die wässrige Lösung, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, zum Syrup und versetzt diesen mit kochendem Wasser, wobei Ellagsäure ausfällt (COBENZL, *M.* 1, 671). — Aus Gallussäure. Man erwärmt eine mit Soda versetzte wässrige Lösung von Gallussäureäthylester auf 60° (SCHIFF, *B.* 12, 1533). — Gelbliches Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 bei 18° (WÖHLER, MERKLEIN). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkokol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser nur oberhalb 100°. Die bei 120° entwässerte Säure nimmt an feuchter Luft wieder $2H_2O$ auf, die auf 200° erhitzte Säure zieht aber nur äußerst langsam Wasser an (W., M.; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1239). Löst sich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft tief rothgelb und scheidet schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium $K_2.C_{12}H_4O_7$ aus (W., M.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün und dann blauschwarz. Kalk- und Barytwasser geben gelbe, rasch grün werdende Niederschläge. Uebergießt man Ellagsäure mit salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und giebt etwas Wasser hinzu, so entsteht eine blutrothe Lösung (charakteristische Reaktion) (GRIESSMAYER). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{14}H_{10}O_7$, $C_{14}H_{10}O_6$, $C_{14}H_{10}O_9$ und zuletzt γ-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (COBENZL). Jodwasserstoffsäure ist ohne Wirkung, ebenso conc. Salzsäure bei 280°. Beim Kochen mit conc. Kalilauge wird Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7$ gebildet; beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6$ und beim Schmelzen mit Natron wenig desselben Hexaoxydiphenyls, neben mehr γ-Hexaoxydiphenyl (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1242). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Fluoren $C_{14}H_{10}$ (REMBOLD, *B.* 8, 1494; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — $Na_2.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit CO_2 (W., M.). — Hellgelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° (B., G.). Das feuchte Salz färbt sich an der Luft grün. — $Na.C_{14}H_5O_8 + H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER).

— Citronengelb, seideglänzend. Etwas löslich in siedendem Wasser. — $K_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 150°). Mikroskopische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (W., M.). — $K_3.C_{14}H_5O_9 = K_2.C_{14}H_4O_8$. KOH. *Darstellung.* Entsteht aus dem Dikaliumsalz oder auch aus der Säure durch Uebergießen mit alkoholischem Kali (W., M.). — Tief citronengelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, unlöslich in Alkohol. Wird an der Luft rasch schwarzgrün und ist nach einiger Zeit in Dikaliumsalz und K_2CO_3 verwandelt. — $Ba_3(C_{14}H_5O_9)_2$ (bei 140°). Gelb, unlöslich in heißem Wasser (W., M.). — $Pb.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag (W., M.).

Tetracetylellagsäure $C_{22}H_{14}O_{12} = C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ellagsäure (SCHIFF, *A.* 170, 79). — Gelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Durch zweitägiges Kochen von Ellagsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhielten BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 12, 1241) nahezu reine

Pentacetylellagsäure $C_{24}H_{16}O_{13} = C_{14}H(C_2H_3O)_5O_8$. Sie stellt ein gelbes Pulver dar, welches von Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40); in den Myrobolanen (LÖWE, *Fr.* 14, 44). — *Darstellung.* Man zieht Dividivi-Schoten wiederholt mit kaltem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volume gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt (LÖWE, *Fr.* 14, 36). — Bräunliche, amorphe Masse. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110° in Ellagsäure über. — $2C_{14}H_{10}O_{10}.5PbO$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleiacetat.

CLXVII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

Säuren $C_{20}H_{14}O_8$.

1. **Phloroglucinphtaleïnsäure** $O\langle{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure (Phloroglucinphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_7 = O\langle{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ entsteht bei 6—8-stündigem Erhitzen gleicher Theile Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid auf 165—170°. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$ (LINK, *B.* 13, 1652). — Die trockne Reaktionsmasse wird in wenig Natron gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Wasser ausgekocht und der wässrige Auszug verdunstet. Die ausgeschiedene Masse kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie dann aus Wasser um. — Wenig orangegelb gefärbte Krusten. Zersetzt sich bei 240° ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit orangerother Farbe. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Natron in die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ über.

2. **Hydrogalleïnsäure** $O[C_6H_2(OH)_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure, Hydrogalleïn, entsteht beim Behandeln von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (S. 1620) mit Zinkstaub und Kalilauge, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 266). Durch Erhitzen von Galleïn mit Essigsäureanhydrid bildet sich Hydrogalleïntetracetat (B.).

Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$. Krystallinisch. Unlöslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Oxydirt sich langsam an der Luft. Löst sich allmählich in Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen, durch Oxydation, roth. Sehr beständig gegen Säuren.

Hydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{20}O_{11} = C_{20}H_8(C_2H_3O_2)_4O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Hydrogalleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Kochen von 1 Thl. Galleïn mit 1 Thl. Natriumacetat und 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen (aus Benzol; kleine Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 247—248°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verseift; ebenso bei längerem Kochen mit Wasser. Liefert beim Behandeln, in essigsaurer Lösung, mit Brom Dibromgalleïn.

Tetrabenzoat $C_{48}H_{28}O_{11} = C_{20}H_8(C_7H_5O_2)_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Galleïn mit Benzoylchlorid (BUCHKA). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 231°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Wasser nicht verseift, aber leicht von Kalilauge.

Dibromhydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{18}Br_2O_{11} = C_{20}H_8Br_2(C_2H_3O_2)_4O_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dibromgalleïn mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 234°.

CLXVIII. Säure $C_nH_{2n-28}O_8$.

Pyrogallinphtaleïnsäure $C_{20}H_{12}O_8$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{20}H_{10}O_7$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 + O = C_{20}H_{10}O_7 + 3H_2O$ (BAEYER, *B.* 4, 457 u. 663; BUCHKA, *A.* 209, 261). — Durch Lösen des Anhydrids in concentrirter Pyrogallollösung und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht die freie Säure. Sie geht bei 180° in das Anhydrid über. —

Anhydrid (Galleïn) $C_{20}H_{10}O_7 = O_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\C_6H_2(OH)\end{matrix}\right\rangle O \left\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O.CO\end{matrix}\right.\right.$. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang 1 Thl. Phalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallol auf 190 bis 200°, löst die Schmelze in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Galleïn führt man in die Acetylverbindung über, krystallisirt diese wiederholt um und zerlegt sie mit alkoholischem Kali (BUCHKA). — Braunrothes Pulver oder kleine, metallgrüne Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol mit dunkelrother Farbe. Krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Aceton und Eisessig. Verkohlt bei starkem Erhitzen. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure. Löst sich in kaltem Vitriolöl unverändert mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen auf 190° entsteht Cöruleïn $C_{20}H_{10}O_7$. Löst sich in wenig Kalilauge oder Natronlauge mit rother Farbe; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen metallgrün glänzende Krystalle. Durch überschüssiges Alkali ent-entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Säuren (auch SO_2, welches hierbei zum Theil mit Galleïn verbunden bleibt) wieder Galleïn fällen. Galleïn löst sich in NH_3, Kalk oder Barytwasser mit violetter Farbe; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erhitzen unverändert. Liefert mit Zinkstaub und Kali erst Hydrogallëin (S. 1619) dann Gallin. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Gallol $C_{20}H_{12}O_7$ reducirt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht Hydrogalleïntetracetat. Brom erzeugt Dibromgalleïn. Liefert beim Schmelzen mit Kali das Anhydrid eines Pyrogallolketons $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$.

Dibromgalleïn $C_{20}H_8Br_2O_7$. *Darstellung.* Man giefst eine Lösung von Brom in Eisessig in ein Gemisch von 1 Thl. Galleïn und 20 Thln. Eisessig (BUCHKA). — Goldgrünglänzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in NH_3 mit dunkelvioletter, in Natron mit kornblumenblauer Farbe.

Cöruleïn $C_{20}H_8O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{O}{C}-C_6H_2\\CO.C_6H(OH)\end{matrix}\right\rangle O_2 \rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Galleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° und Fällen der Masse mit viel Wasser (BAEYER, *B.* 4, 556. 663). Bei der Oxydation von Cörulin (BUCHKA). — Bläulich schwarze Masse; nimmt beim Reiben etwas Metallglanz an. Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leichter in Eisessig mit schmutzig grüner Farbe. Löslich in Alkalien mit grüner, in Vitriolöl mit olivenbrauner Farbe. Leicht löslich in Anilin mit indigoblauer Farbe. Krystallisirt aus heifsem Vitriolöl in Warzen. Wird von Zinkstaub und NH_3 in Cörulin übergeführt; mit Alkalidisulfiten entstehen in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen. Beim Glühen von Cöruleïn mit Zinkstaub wird Phenylanthracen gebildet.

Triacetat $C_{26}H_{16}O_9 = C_{20}H_7(C_2H_3O_2)_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cöruleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Tetracetylcörulin mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (BUCHKA). — Rothe Nadeln. Löslich in Aceton, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Aeufserst leicht zersetzlich; zersetzt sich schon beim Abdampfen der Lösungen auf dem Wasserbad. Liefert mit SO_2 ein farbloses Additionsprodukt, das beim Erwärmen SO_2 verliert und das Triacetat regenerirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein äufserst beständiges Reduktionsprodukt, das rasch wieder in das Triacetat übergeht.

Cörulin $C_{20}H_{12}O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_2(OH)_2\\C(OH).C_6H(OH)_2\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Cöruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak (BAEYER). Aus Gallin und Vitriolöl, in der Kälte (BUCHKA). — Rothbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eis-

essig mit gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Cöruleïn.

Tetracetat $C_{28}H_{20}O_{10} = C_{20}H_8(C_2H_3O_2)_4O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cöruleïn mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Feine gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Geht bei gelinder Oxydation in Cöruleïntriacetat über.

Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

CLXIX. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

Säuren $C_{14}H_{18}O_9$.

1. **Chinäthonsäure.** *Bildung.* Phenetol $C_6H_5.OC_2H_5$, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Chinäthonsäure über (KOSSEL, *H.* 4, 296). — *Darstellung.* Der eingedampfte Harn wird mit H_2SO_4 stark angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Lockere Masse (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Zerfällt bei längerem Kochen mit HCl oder H_2SO_4 in zwei Produkte, von denen das eine sich in Aether löst und beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert. Geht bei 150° über in $C_{28}H_{34}O_{17}$. — $K.C_{14}H_{17}O_9$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt schwer. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Die wässrige Lösung giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der durch CO_2 zerlegt wird. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln.
2. **Zuckervanillinsäure** — s. Glukoside.

CLXX. Säure $C_nH_{2n-12}O_9$.

Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9 = OH.C_6H(CO_2)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Prehnitsäure u. s. w., beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Vitriolöl, namentlich wenn die Einwirkung nur kurze Zeit (6—8 Stunden) andauert (BAEYER, *B.* 4, 275). $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_8O_9 + 2SO_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Prehnitsäure (S. 1616) (BAEYER, *A.* 166, 325). — Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und geht in ein Anhydrid $C_{20}H_{14}O_{17}$ über, das bei 210° schmilzt. Wandelt sich leicht in Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ um: durch Erhitzen mit Vitriolöl und durch wässriges Brom. Sogar beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100° entsteht Prehnitsäuremethylester. — $Ag_4.C_{10}H_4O_9$.

CLXXI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_9$.

1. **Callutannsäure** $C_{14}H_{14}O_9$ (?). *Vorkommen.* In Calluna vulgaris (Erica vulgaris *L.*) (ROCHLEDER, *J.* 1852, 682). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag behandelt man mit sehr verd. Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung bei Siedehitze mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Bernsteingelbe Masse. Giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, in überschüssigem Zinnchlorid löslichen Niederschlag. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt sich rasch in Gegenwart von Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird amorphes, gelbes Calluxanthin $C_{14}H_{10}O_7$ abgeschieden, das in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in heifsem Wasser löst.

2. **Biliansäure** $C_{25}H_{36}O_9$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuregemisch oder mit $KMnO_4$ (CLÈVE, *Bl.* 35, 379, 429). — Scheidet sich aus der heifsen essigsauren Lösung als seifenartige Masse ab, die allmählich in rhombische Krystalle übergeht. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in glänzenden Krystallen oder in amorphen Kugeln sich ausscheidend. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigsäure. Schmeckt nicht bitter. Rechtsdrehend (in alkoholischer Lösung). Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. — $Ca_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Mikros-

kopische Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 17H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. — $Pb_3(C_{25}H_{33}O_9)_2$. Amorpher Niederschlag oder mikroskopische Tafeln und Blättchen. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. — $Pb.C_{25}H_{34}O_9$ (bei 100°). Hexagonale Blättchen; wird durch Fällen einer sehr schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleinitrat erhalten. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_9$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_{25}H_{34}O_9$. Nadelförmiger Niederschlag.

CLXXII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$.

Säuren $C_{14}H_{10}O_9$.

1. **Gallaktinsäure** $C_{14}H_{10}O_9$ (?). *Bildung.* Ist das Haupt- und Endprodukt der Einwirkung von Kupferoxyd und Alkali auf Milchzucker (Boedeker, Struckmann, *A.* 100, 267). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Milchzucker mit 1200 g Kupfervitriol und soviel Natron, dass sich ein Theil des Kupferoxyds löst, und kocht. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 nahezu neutralisirt, das meiste Glaubersalz durch Auskrystallisiren entfernt und dann die Lösung mit Baryumacetat von Schwefelsäure befreit. Das Filtrat vom Baryumsulfat fällt man mit Bleiacetat, wobei der zuerst ausfallende, gefärbte Niederschlag beseitigt wird. Das gewaschene Bleisalz wird dann mit H_2S zerlegt. — Gelber Syrup, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Wird nicht gefällt durch Barytwasser, wohl aber durch überschüssiges Kalkwasser. Die freie Säure giebt mit Eisenoxydacetat einen rothbraunen Niederschlag; sie wird durch Bleizucker gefällt. — Vierbasische Säure. — $Ca_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kalkwasser. — Flockiger Niederschlag. — $Hg_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus der freien Säure und $Hg(NO_3)_2$. — $Pb_2.C_{14}H_6O_9 + 6H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

2. **Säure** $CH(OH)\langle{C_6H(OH)_3 \atop C_6(OH)_3.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (Cobenzl, *M.* 1, 631). — Feine Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung.

CLXXIII. Säuren $C_nH_{2n-24}O_9$.

1. Säure $C_{19}H_{14}O_9 = C_{19}H_8(OH)_6O_3$.

Eupittonsäure $C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogalloldimethyläther mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 und alkoholischer Kalilauge auf 160—170°. $3C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + C_2Cl_6 + 7KOH = C_{25}H_{26}O_9 + 6KCl + K.CHO_2 + 5H_2O$ (Hofmann, *B.* 11, 1455). Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldimethyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit etwas Natron auf 200—220°. $2C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 + 2NaOH = C_{25}H_{24}Na_2O_9 + H_6 + 2H_2O$ (Hofmann, *B.* 12, 1377). Entsteht daher auch bei der Oxydation von hochsiedenden Buchenholz-Theerölen, in denen die Pyrogallol- und Methylpyrogalloläther vorkommen (Grätzel, *B.* 11, 2085; Liebermann, *B.* 9, 334). — Lange, haarfeine, orangegelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht (mit brauner Farbe) in Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe, durch überschüssiges Alkali werden blaue Salze gefällt, und die Lösung wird farblos. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Chlormethyl und Pyrogallol. Beim Erhitzen mit (2 Thln.) Wasser auf 260—270° werden Pyrogalloldimethyläther und ein krystallisirter Körper erhalten (Hofmann, *B.* 12, 2221). — Zweibasische Säure.

Jodür $C_{25}H_{26}O_9.J_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Eupittonsäurelösung mit alkoholischer Jodlösung (Hofmann, *B.* 12, 2220). — Braune, glänzende Prismen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurück gebildet.

Das Additionsprodukt mit Brom ist sehr unbeständig.

$Na_2.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NaOH entsteht ein flockiger, blauer Niederschlag, der sich nach 24 Stunden in kleine, grüne, prismatische Krystalle umwandelt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* 12, 1380). — $Ba.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Nadeln; erhalten durch Eintragen der Säure in eine ammoniakalische Lösung von $BaCl_2$ (H., *B.* 12, 2217).

Dimethyläther $C_{27}H_{30}O_9 = (CH_3)_2.C_{25}H_{24}O_9$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und Jodmethyl bei 100° (H., *B.* 12, 2219). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 242°. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter.

Diäthyläther $C_{29}H_{34}O_9 = (C_2H_5)_2.C_{25}H_{24}O_9$. Schmelzp.: 201—202° (H.).

Diacetat $C_{29}H_{30}O_{11} = C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Kochen des Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN).. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Wird durch Alkalien leicht verseift.

Beim Erhitzen der freien Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, neben dem Diacetat, ein amorpher, in Alkohol, Aether und Eisessig löslicher Körper, welcher weder durch Säuren, noch durch Alkalien in Eupittonsäure zurück verwandelt werden kann.

Dibenzoat $C_{39}H_{34}O_{11} = C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes mit Benzoësäureanhydrid (H.). — Kleine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$.

Mit Benzoylchlorid liefert Eupittonsäure ein farbloses Krystallpulver.

Triamin $C_{25}H_{31}N_3O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Eupittonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° (HOFMANN, *B.* 11, 1459). $C_{25}H_{26}O_9 + 3NH_3 = C_{25}H_{31}N_3O_7 + 2H_2O$. — Breite, farblose Nadeln. Löst sich in conc. Säuren mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen blau wird. Alkalien schlagen das freie Triamin aus den sauren Lösungen nieder. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in NH_3 und Eupittonsäure (H., *B.* 12, 2222).

Säure $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldiäthyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit Natron (HOFMANN, *B.* 12, 1383). — Ziegelrothe, kleine Prismen, löslich in Aether. Giebt mit Ammoniak ein, schon durch Kochen mit Wasser zerlegbares, Salz. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 150—160° entsteht ein Triamin, das undeutliche Krystallflocken bildet.

2. Rheumsäure $C_{20}H_{16}O_9$ — s. Rheumgerbsäure.

Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

CLXXIV. Säure $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

Opheliasäure $C_{13}H_{20}O_{10}$ (?). *Vorkommen.* Im Kraute von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *Bildung.* Chiratin (s. Glukoside) zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Chiratogenin und Opheliasäure (HÖHN). — Gelbbrauner Syrup. Löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — $3PbO.C_{13}H_{20}O_{10}$. Niederschlag.

CLXXV. Säure $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

Patellarsäure $C_{17}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia scruposa (Patellaria scruposa) (WEIGELT, *J.* 1869, 768). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte mit Aether aus und krystallisirt die gewonnene Säure wiederholt aus Aether um. — Mikrokrystallinische Aggregate. Schmeckt intensiv bitter. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schmilzt oberhalb 100° unter Bildung von Oxalsäure und Orcin. Giebt mit sehr verd. Eisenchlorid eine hellblauviolette, mit conc. Eisenchlorid eine dunkel purpurblaue Färbung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Baryt werden Orcin, CO_2 und Oxalsäure gebildet. Die Salze sind meist unlöslich und sehr unbeständig. Das Ammoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orceïn. In Barytwasser löst sich die Säure mit blauvioletter Farbe; aus der Lösung wird durch HCl β-Patellarsäure gefällt, die in Wasser leichter löslich als Patellarsäure ist und deren Salze beständiger sind.

CLXXVI. Säure $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Cochenille, den getrockneten, ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus (Coccus cacti coccinelliferi (*L.*). (In Mexiko ein-

heimisch; wird in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchtet.) Die Männchen sind geflügelt; die Zahl der Weibchen beträgt das 200-fache von jener der Männchen. Die Weibchen dringen mit dem Rüssel in die Pflanze ein und verharren fast regungslos. Sie werden gesammelt und durch Wärme oder Wasserdampf getödtet. Die feinste Cochenille kommt von Mesticha in Honduras. Die wilde oder unechte Cochenille, welche sich auf wildwachsenden Cactusarten aufhält, ist ärmer an Farbstoff. — *Darstellung.* Das wässrige Decoct der Cochenille wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt, die freie Carminsäure noch zweimal durch Bleiacetat gefällt und der Bleiniederschlag das zweite Mal durch H_2S zerlegt. Die Lösung der freien Säure verdunstet man zur Trockne, krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um, und wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, wobei sich nur Carminsäure löst. Man verdunstet die wässrige Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus absol. Alkohol oder Aether um (SCHALLER, *J.* 1864, 410). — Purpurbraune Masse, die beim Zerreiben roth wird. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich, schwer in Aether. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Carminroth und einen Zucker $C_6H_{10}O_5$ (S. 581). $C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_7 + C_6H_{10}O_5$. Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kali entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130° werden Ruficoccin und ein Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ gebildet. Von conc. Salpetersäure wird Carminsäure in Nitrococcussäure $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ übergeführt. — Carminsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Die Salze sind meist roth und wenig löslich. Das Silbersalz ist äufserst unbeständig und zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Silber. — $Na_2.C_{17}H_{16}O_{10}$ (SCHALLER). — $K_2.C_{17}H_{16}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 130°). Wird durch Fällen der Säure mit alkoholischem Kali als dunkelviolette Masse erhalten (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 338). — $Ba.C_{17}H_{16}O_{10}$ (bei 130°). Schwärzlich violetter Niederschlag (H., G.). — $Cu(C_{17}H_{17}O_{10})_2$ (?). Bronzefarbig (DE LA RUE, *A.* 64, 22).

Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Carminsäure mit verd. Schwefelsäure, setzt dann zur Lösung $BaCO_3$, bis sie violett zu werden anfängt, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit sehr verd. Salzsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdunstet es in gelinder Wärme. Der trockne Rückstand wird in kaltem Wasser aufgenommen und die Lösung über H_2SO_4 verdunstet (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 333). — Dunkelpurpurrothe, glänzende Masse mit grünem Reflex; das Pulver ist zinnoberroth. Löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Coccinin Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zn und H_2SO_4 in einen farblosen Körper über. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Ruficarmin umgewandelt. Schwache zweibasische Säure. — $K_2.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°). Wird aus der alkoholischen Lösung des Carminrothes durch überschüssiges alkoholisches Kali als violetter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser mit tiefer Purpurfarbe löst. — $Ca.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) und $Ba.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) sind dunkelviolette, sehr feinflockige Niederschläge. — $Zn(C_{11}H_{11}O_7)_2$ (bei 130°). Rothbraun. — $Zn.C_{11}H_{10}O_7$. Violetter Niederschlag.

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Carminsäure (oder Carminroth) mit 4—5 Thln. Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340). — Man erhitzt bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit goldbrauner Farbe löst. Dann löst man in Wasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen absorbiren Sauerstoff und werden grün, zuletzt purpurroth. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid gefärbt. Die gelbe Lösung des Coccinins in Vitriol wird beim Erwärmen, oder auf Zusatz von etwas Braunstein, indigblau. — $C_{14}H_{12}O_5.NH_3$. Entsteht beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Coccinin. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft violett.

Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$, bei 2—3-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Carminsäure (oder Carminroth) mit 25 Thln. Vitriolöl auf 130—140°. $C_{17}H_{18}O_{10} + O_2 = C_{16}H_{10}O_6 + CO_2 + 4H_2O$ (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 105). Man giefst das Produkt in Wasser und entzieht dem Niederschlage durch kochenden Alkohol das Ruficoccin; ungelöst bleibt der Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$. — Ziegelrothes Pulver. Wenig löslich in warmem Wasser und Aether, leichter in Alkohol; die Lösung in Aether hat eine grüngelbe Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200—215° werden orangerothe Nadeln erhalten. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Chloracetyl wirkt bei 160° wenig ein. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. — $Ca.C_{16}H_8O_6$. Dunkelviolettrother Niederschlag, nach dem Trocknen fast schwarz.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Ruficoccin. — Schwarzes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Kalilauge und Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert beim Behandeln mit starker Salpetersäure Oxalsäure und

Nitrococcussäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit wässrigem Barythydrat auf 180° einen säureartigen Körper, der sich stark in Alkohol, Aether und Benzol löst und beim Glühen mit Zinkstaub denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ liefert, wie Ruficoccin.

Ruficarmin $C_{16}H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carminroth mit Wasser auf 200° (LIEBERMANN, DORP). — Carminrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, äuſserst leicht löslich in Alkohol.

Das Carmin des Handels wird durch Kochen von Cochenille mit Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit Alaun dargestellt. Die käufliche Waare hält meistens, auſser Thonerde, noch Kalk. — Eine ammoniakalische Lösung von Cochenille wird als rothe Tinte benutzt.

Werthbestimmung der Cochenille. 2 g Cochenille werden 1 Stunde lang mit $1^1/_2$ l und dann noch einmal $^3/_4$ Stunden lang mit 1 l Wasser gekocht. Die filtrirten Flüssigkeiten werden auf 2 l gebracht und je 100 ccm davon auf $^3/_4$—1 l verdünnt und mit Indigcarmin, Säure und $KMnO_4$ titrirt, ganz ebenso wie Tannin. Als Vergleichsmaterial, zum Titerstellen, benutzt man eine reine Cochenille (LÖWENTHAL, *Fr.* 16, 179).

Säure $C_nH_{2n-18}O_{10}$

Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ — s. S. 1619.

CLXXVII. Säure $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10} + 3H_2O$. *Vorkommen.* Kommt, wesentlich an Magnesia gebunden, im Purrée vor. Dieser Stoff kommt aus Indien und soll aus Bezoaren entstehen, oder sich aus dem Harne von Kameelen, Büffeln und Elephanten absetzen. Vielleicht ist er pflanzlichen Ursprungs; er dient zur Darstellung einer gelben Malerfarbe (jaune indien) (STENHOUSE, *A.* 51, 423; ERDMANN, *J. pr.* 33, 190; BAEYER, *A.* 155, 257). — *Darstellung.* Man kocht Purrée mit Wasser aus, wobei nur wenig euxanthinsaure Magnesia gelöst wird und behandelt den Rückstand mit heiſser, verdünnter Salzsäure. Die freie Euxanthinsäure wird in Ammoniumcarbonat aufgenommen, das auskrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt (ERDMANN). — Glänzende, strohgelbe Nadeln; krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heiſsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 160—180° in CO_2, H_2O und Euxanthon; auch durch Erwärmen mit Vitriolöl oder durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol entsteht Euxanthon. Chlor, Brom und kalte Salpetersäure wirken substituirend. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Euxanthinsäure reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure (W. SCHMID, *A.* 93, 88). — Einbasische Säure. Die Salze sind meist unlöslich; die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser, werden aber durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt.

Salze: ERDMANN. — $(NH_4).C_{19}H_{15}O_{10} + H_2O$. Kleine, flache, gelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.C_{19}H_{14}O_{10}$ (bei 130°). Ist im Purrée enthalten. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Euxanthinsäurelösung mit Magnesiamixtur als gelbrother, gallertartiger Niederschlag erhalten, der beim Stehen sich in gelbe, mikroskopische Krystallnadeln umwandelt. Kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{19}H_{15}O_{10})_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleinitrat. — $Pb.C_{19}H_{14}O_{10}$. Orangegelber, gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäurelösung mit Bleiacetat (STENHOUSE).

Dichloreuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Cl_2O_{10}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man leitet Chlor durch in Wasser suspendirte Euxanthinsäure (ERDMANN, *J. pr.* 37, 392). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Auflösen in Vitriolöl Dichloreuxanthon. — Alle Salze sind gallertartig.

Dibromeuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10} + H_2O$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Liefert mit Vitriolöl Dibromeuxanthon. Die Salze sind meist gallertartig (ERDMANN).

Nitroeuxanthinsäure $C_{19}H_{15}(NO_2)O_{10}$. *Darstellung.* Man lässt Euxanthinsäure 24 Stunden lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) in Berührung und krystallisirt dann den Niederschlag aus Alkohol um (ERDMANN). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen.

Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol. Die Alkalisalze bilden mikroskopische Krystalle, die übrigen Salze sind gelatinöse Niederschläge. — $Pb.C_{19}H_{18}(NO_2)O_{10}$ (bei 120°).

Euxanthon $C_{13}H_8O_4 = CO\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Euxanthinsäure (STENHOUSE) oder euxanthinsaurer Salze; beim Lösen von Euxanthinsäure in Vitriolöl oder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol (ERDMANN, *J. pr.* 33, 205). — *Darstellung.* Man löst Euxanthinsäure in Vitriolöl, wäscht das sich ausscheidende Euxanthon mit Wasser und sublimirt es (BAEYER). — Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in langen Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Löslich in Aetzkali und in concentrirtem Ammoniak. Liefert beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und Euxanthonsäure. Mit HNO_3 entsteht erst Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt (BAEYER). — Mit Natriumamalgam wird ein farbloses, flockiges Reduktionsprodukt erhalten, das sich an der Luft rasch schwarzviolett färbt. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn; löst sich mit rother Farbe in Alkohol und $CHCl_3$. Mit Acetylchlorid liefert es ein unlösliches, amorphes Pulver und mit PCl_5 ein Chlorid (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1398). — Beim Erhitzen von Euxanthon mit Zinkstaub werden Benzol, Phenol, etwas Diphenyl (?) und Carbodiphenylen gebildet.

Diacetyleuxanthon $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid (WICHELHAUS, SALZMANN). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dichloreuxanthinsäure in Vitriolöl (ERDMANN, *(J. pr.* 37, 397). — Gelbes Pulver.

Trinitroeuxanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. *Darstellung.* Man erwärmt Euxanthon mit Salpetersäure bis stürmische Einwirkung erfolgt, entfernt dann das Feuer und bindet das ausgeschiedene Trinitroeuxanthon an NH_3 (ERDMANN). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Wird von Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Die Alkalisalze werden nicht durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt. — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_{13}H_4(NO_2)_3O_4$ bildet schwazrothe Körner.

Euxanthonsäure $C_{13}H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Schmelzen von Euxanthon mit Kali (BAEYER, *A.* 155, 259). — Krystallisirt aus heißem Wasser, beim Abkühlen, in gelben Warzen, beim Abdampfen in langen, gelben Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als Euxanthon. Die gelbe Lösung in Kali wird an der Luft rasch dunkel. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Euxanthon; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser. — $Pb_2.C_{13}H_6O_5$. Röthlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig.

Carbodiphenylen $C_{13}H_8O = CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten, im Wasserstoffstrome, der Dämpfe von Euxanthon über bis zur dunklen Rothgluth erhitzten Zinkstaub (WICHELHAUS, SALZMANN). — Blendend weiße Schuppen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 99°; Siedep.: 310—312°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn Benzol, kaum in Wasser. Wird von Oxydationsmitteln in das Oxyd $C_{13}H_8O_2$ übergeführt. Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 130° ein Chlorid $C_{13}H_8Cl_4$ (?), das mit Wasser in HCl und Carbodiphenylenoxyd zerfällt.

Hexabromcarbodiphenylen $C_{13}H_2Br_6O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Heptabromderivat, beim Uebergießen von in Wasser suspendirtem Carbodiphenylen mit Brom (W., S.). — Citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220—230°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

Heptabromcarbodiphenylen $C_{13}HBr_7O$. Hellgelbe, schiefe Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136°. Löslich in Aether, Benzol, CS_2, Ligroïn, wenig in Alkohol. In $CHCl_3$ u. s. w. leichter löslich als das Hexabromderivat.

Carbodiphenylenoxyd $C_{13}H_8O_2 = CO(C_6H_4)_2O$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Carbodiphenylen mit conc. Salpetersäure oder beim Kochen mit Chamäleonlösung (WICHELHAUS, SALZMANN). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und heißer Salpetersäure; wenig löslich in heißem Wasser und Ligroïn. Wird von SO_2 und Natriumamalgam nicht verändert.

Dinitrocarbodiphenylenoxyd $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Carbodiphenylen oder Carbodiphenylenoxyd mit rauchender Salpetersäure (W., S.).

— Durchsichtige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 260°. Leicht löslich in warmem Benzol.

CLXXVIII. Säure $C_nH_{2n-40}O_{10}$.

Diresorcinphtalin $C_{32}H_{24}O_{10} + 8^1/_2H_2O = \begin{pmatrix}(OH)_2.C_6H_3 \\ (OH)_2.\dot{C}_6H_2-\end{pmatrix}_2 \cdot CH.C_6H_4.CO_2H + 8^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diresorcinphtaleïn $C_{32}H_{22}O_{10}$ (Anhydrid der Säure $C_{32}H_{24}O_{11}$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1655). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien farblos auf.

Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

CLXXIX. Säure $C_nH_{2n-40}O_{11}$.

Säure $C_{32}H_{24}O_{11}$. Nicht im freien Zustande existirend.

Anhydrid (Diresorcinphtaleïn) $C_{32}H_{22}O_{10} + 5^1/_2H_2O = \begin{pmatrix}(OH)_2.C_6H_3 \\ (OH)_2.\dot{C}_6H_2-\end{pmatrix}_2 . C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + 5^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 10 Thln. Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ mit 7,5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 12 Thln. $SnCl_4$ auf 110—115° (LINK, *B.* 13, 1654). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Geht beim Behaudeln mit Zinkstaub und Natronlauge in die Säure $C_{32}H_{24}O_{10}$ über.

Säuren mit 12 Atomen Sauerstoff.

CLXXX. Säure $C_nH_{2n-6}O_{12}$.

Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in den Kotyledonen der reifen Samen der Rosskastanie. — *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Kochen von Argyräscin mit Kalilauge, und, neben Buttersäure, beim Kochen von Aphrodäscin mit Kali (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). $C_{27}H_{42}O_{12} + 2KHO = K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_3H_5O_2$ und $C_{52}H_{82}O_{23} + 3KHO = 2K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_4H_7O_2$. — Gelatinöse Masse; wird bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol zum Theil krystallinisch. Zerfällt beim Behandeln mit HCl in Zucker und Teläscin. $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{30}O_7$. — $K.C_{24}H_{39}O_{12}.C_{24}H_{40}O_{12}$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

CLXXXI. Säuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Mellithsäurelösung mit Natriumamalgam (BAEYER, *A. Spl.* 7, 15). Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Hygroskopischer Syrup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust. Wird von Oxydationsmitteln wenig angegriffen, Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in die isomere Isohydromellithsäure um. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl entweichen CO_2 und SO_2, es entstehen Trimesinsäure $C_9H_6O_6$, Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$, Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ und Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. — Die freie Säure giebt mit Calciumacetat beim Kochen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. — Die Alkalisalze sind amorph, firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Mellithsäure). — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$ (bei 150°). Amorpher Niederschlag, etwas löslich in reinem Wasser. — $Ag_6.C_{12}H_6O_{12}$. Amorpher Niederschlag, aus dem Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Die freie Säure wird von Silbernitrat nicht gefällt.

Der **Aethylester** wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl als ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel erhalten. Er zersetzt sich bei der Destillation.

Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von Hydromellithsäure mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure auf 180°; auch bei langem (9-monatlichem) Aufbewahren findet die Umwandlung in Isohydromellithsäure statt (BAEYER, *A. Spl.* 7, 43). — Ziemlich große, vierseitige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch HCl gefällt. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr beständig. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert; ebenso beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Verhält sich beim Erhitzen mit Vitriolöl wie Hydromellithsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden CO_2 und Essigsäure gebildet. — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{24}O_{12} = (CH_3)_6.C_{12}H_6O_{12}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

CLXXXII. Säure $C_nH_{2n-14}O_{12}$.

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ oder ($C_{20}H_{28}O_{13}$?). *Bildung.* Beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser. $C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_{20}H_{26}O_{12} + NH_3$ (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 11). — Sehr hygroskopische, zerfließliche, krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 154, 348). Unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und verd. H_2SO_4: CO_2, Ameisensäure und Benzaldehyd. — Die Salze sind meist gummiartig. — $Ba.C_{20}H_{26}O_{13}$ (bei 190°) (SCHIFF).

Tetracetylamygdalinsäure $C_{28}H_{36}O_{17} + H_2O = C_{20}H_{24}(C_2H_3O)_4O_{13} + H_2O$. *Darstellung.* Aus Amygdalinsäure und Essigsäureanhydrid bei 70—80° (SCHIFF). — Blätterige Glasmasse. Etwas löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether.

Heptacetylamygdalinsäure $C_{34}H_{42}O_{20} = C_{20}H_{21}(C_2H_3O)_7O_{13}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Amygdalinsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Stärkemehlartiges Pulver. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heißem Weingeist.

CLXXXIII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. **Mellithsäure** $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. *Vorkommen.* An Thonerde gebunden, als „Honigstein" in Braunkohlenlagern. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Kohle (SCHULZE, *B.* 4, 802 und 806) oder von Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1880, 455) mit alkalischer Chamäleonlösung. — *Darstellung.* Man erwärmt gepulperten Honigstein mit Ammoniumcarbonat, kocht den Ueberschuss des Ammoniaksalzes weg, neutralisirt die sauer gewordene Lösung mit NH_3, filtrirt die Thonerde ab, verdunstet und krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz um. Es wird dann mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (WÖHLER, *A.* 37, 264). — Ist die Lösung des Ammoniaksalzes sehr stark gefärbt, so verdunstet man sie zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang auf 120—130°. Durch Wasser wird dann farbloses (saures) Ammoniaksalz ausgezogen (CLAUS, *B.* 10, 560). — Der Bleiniederschlag fällt leicht ammoniakhaltig aus. Es ist daher gerathener das Ammoniaksalz durch Kochen mit Baryt zu zerlegen und dann das Baryumsalz mit H_2SO_4 zu behandeln (ERDMANN, MARCHAND). Oder man gießt das Ammoniaksalz in überschüssige, kochende Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch HCl (SCHWARZ, *A.* 66, 47). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Wird von Chlor, Brom, conc. Salperlsäure und Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und bei starkem Erhitzen mit Glycerin in CO_2 und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. Wird beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Benzol gespalten. $C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + 6CO_2$ (BAEYER, *A. Spl.* 7, 5). Wird von Natriumamalgam in Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ übergeführt. Bei der Elektrolyse von wässriger Mellithsäurelösung werden nur CO_2, Wasserstoff, Sauerstoff und sehr wenig CO erhalten (BUNGE, *Ж.* 12, 421).

Obgleich in der Mellithsäure alle Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff sich befinden, ist doch die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine sehr bedeutende (für Isobutylalkohol = 49,19). Wahrscheinlich erklärt sich dies aus der größeren Basicität der Säure (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 533).

Salze: ERDMANN, MARCHAND, *A.* 68, 327; KARMRODT, *A.* 81, 164. — $(NH_4)_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHWARZ, *A.* 66, 47). Verliert schon beim Kochen mit Wasser

Ammoniak. Beim Erhitzen des trocknen Salzes werden Paramid und Euchronsäure gebildet. — $(NH_4)_2.C_{12}H_4O_{12} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $Na_6.C_{12}O_{12} + 12H_2O$ und $18H_2O$ (E., M.). — $K_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $K_3.C_{12}H_3O_{12} + 6H_2O$. Große Säulen (WÖHLER). — $K_3.C_{12}H_3O_{12}.KNO_3$. Unsymmetrische, sechsseitige Säulen, sehr schwer löslich in Wasser (WÖHLER). — $Mg_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ und $+ 21H_2O$ (K.). — $Mg_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 15H_2O$ (CLAUS). — $Ba_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (SCHWARZ). Bildet, nach dem Trocknen, eine silberglänzende, blätterige Masse; wenig löslich in Wasser. — $Zn_3.C_{12}O_{12} + 15H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher als in Wasser von 55—60°; wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und hält dann nur $9H_2O$ (K.). — $Hg_3.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Niederschlag. — $Hg_6.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Feinkörniger Niederschlag (K.). — $Al_2.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Findet sich natürlich als „Honigstein". Tetragonale Krystalle. — $Pb_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag. — $Mn_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher als in heißem (K.). — $Fe_3.C_{12}O_{12}.3FeO + 9H_2O$ (K.). — $Co_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ (K.). — $Ni_3.C_{12}O_{12} + 24H_2O$ (K.). — $Cu_3.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Hitze (M., E.). — Flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen krystallinisch wird. — $Cu_2.C_{12}H_2O_{12} + 12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte (E., M.). — $Cu_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ (E., M.). — $Ag_6.C_{12}O_{12}$. Pulveriger, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das reine Salz zersetzt sich erst oberhalb 130°; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht es aber schon bei 100° in Silberoxydulsalz über (WÖHLER, *A.* 30, 1). — $Pd_3.C_{12}O_{12}.12NH_3 + 6H_2O$. Farblose, rhombische Prismen (K.).

Anilinsalz $5C_6H_7N.C_{12}H_6O_{12}$ (?). Blättchen (K.).

Methylester $C_{18}H_{18}O_{12} = (CH_3)_6.C_{12}O_{12}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (KRAUT, *J.* 1862, 281). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 187° (KRAUT, BUSSE, *A.* 177, 273).

Aethylester $C_{24}H_{30}O_{12} = (C_2H_5)_6.C_{12}O_{12}$. Rautenförmige Krystalle. Schmelzp.: 72,5—73° (KRAUT, BUSSE). Liefert beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 175° mellithsaures Ammoniak. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen in Wasser unlösliche Krystalle $C_{48}H_{36}N_6O_6$ (?) $= C_{12}H_6O_{12} + 6C_6H_7N - 6H_2O$.

Isoamylester $C_{42}H_{66}O_{12} = (C_5H_{11})_6.C_{12}O_{12}$. Nicht erstarrendes Oel (KRAUT).

Mellithsäurechlorid $C_{12}O_6.Cl_6$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren von Mellithsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 13). — Glasglänzende, prismatische Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 190° (CLAUS, *B.* 10, 561). Sublimirt bei 240° in Blättchen. Leicht löslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam in HCl und Mellithsäure.

Ein **Oxychlorid** $C_{12}O_8Cl_2$ kann gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf Mellithsäure erhalten werden (CLAUS).

Paramid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben euchronsaurem Ammoniak, beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°, so lange noch NH_3 entweicht (WÖHLER, *A.* 37, 268). Durch kaltes Wasser wird das Euchronsäuresalz ausgezogen. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammoniak um. $C_{12}H_3N_3O_6 + 6H_2O = C_{12}H_6O_{12} + 3NH_3$. — $Ag_3.C_{12}N_3O_6.3NH_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Paramidlösung mit $AgNO_3$. — Voluminöser Niederschlag; wandelt sich beim Trocknen in gelbe Stücke um.

Paramidsäure $C_{12}H_5N_3O_7 = CO_2H.C_6\left<\begin{matrix}(C_2O_2.NH)_2\\CO.NH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bildet sich wenn eine Lösung von Paramid in kaltem Ammoniak sofort mit HCl gefällt wird (SCHWARZ, *A.* 66, 53). — Krystallpulver, wenig löslich in heißem Wasser. Löslich in NH_3, geht aber beim Erwärmen damit sofort in mellithsaures Ammoniak über.

Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 + 2H_2O = (CO_2H)_2.C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Paramid (WÖHLER). $C_{12}H_6O_{12} + 2NH_3 = C_{12}H_4N_2O_8 + 4H_2O$. — *Darstellung.* Das rohe Gemenge von Param und euchronsaurem Ammoniak wird wiederholt mit wenig Wasser von 30—40° digerirt und die Lösung sofort in Salzsäure gegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünnter Salz- oder Salpetersäure um (SCHWARZ). — Vierseitige Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Reagirt stark sauer. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammoniak über. Zink, in eine wässrige Euchronsäurelösung getaucht, bedeckt sich mit tiefblauem Euchron (empfindliche und charakteristische Reaktion). — $(NH_4)_2.C_{12}H_2N_2O_8$. — $NH_4.C_{12}H_3N_2O_8$ (?). Vielleicht ist die Paramidsäure nur saures euchronsaures Ammoniak. — $Pb.C_{12}H_2N_2O_8 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer heißen Lösung der Säure mit Bleiacetat. — Krystallinischer

Niederschlag. Verliert bei 160° $3H_2O$, den Rest bei 200°. — $Ag_4.C_{12}N_2O_8 + H_2O$. **Blassschwefelgelber**, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $Ag.NO_3$. — Unlöslich in Ammoniak. Hält bei 150° noch $1H_2O$.

Euchron. *Bildung.* Der blaue Körper, welcher sich auf dem Zink niederschlägt, wenn dieses Metall in wässrige Euchronsäurelösung gebracht wird, lässt sich durch Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure ablösen. Er ist nach dem Trocknen schwarz, wird aber beim gelindesten Erwärmen weiſs und ist dann in Euchronsäure umgewandelt. In Alkalien löst er sich mit tiefer Purpurfarbe; durch Schütteln mit Luft wird die Lösung sofort farblos (Wöhler, *A.* 37, 275; vrgl. Schwarz, *A.* 66, 54).

2. Jervasäure $C_{14}H_{10}O_{12} + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Wurzelstock von Veratrum album (Weppen, *J.* 1873, 856). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug der Wurzel wird stark concentrirt, mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag nach 14 Tagen abfiltrirt, mit Essigsäure gewaschen und dann mit H_2S zerlegt. — Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, CS_2, Ligroïn. — $Na_4.C_{14}H_6O_{12} + 3H_2O$. — $K_4.C_{14}H_6O_{12} + 2H_2O$. — $Ca_2.C_{14}H_6O_{12} + 6H_2O$. — $Sr_2.C_{14}H_6O_{12} + H_2O$. — $Ba_2.C_{14}H_6O_{12}$. — $Hg_4.C_{14}H_6O_{12} + 4H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_8O_{12} + 2H_2O$. — $Ag_4.C_{14}H_6O_{12}$.

CLXXXIV. Säure $C_nH_{2n-20}O_{12}$.

Luteïnsäure $C_{20}H_{20}O_{12}$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen von Euphorbia Cyparissias *L.* (Höhn, *J.* 1870, 872). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Alkohol von 60% ausgezogen, der Alkohol gröſstentheils abdestillirt. der Rückstand mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die freie Säure wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt, — Feine gelbe Nädelchen; sublimirt bei 220° in gelben Flocken. Schmelzp.: 273—274°. Löslich in 11000 Thln. kaltem und in 3400 Thln. siedendem Wasser; in 23,7 Thln. kaltem, absolutem Alkohol und in 272 Thln. Aether. Reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, Silber- und Quecksilberoxydullösung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure Bleibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unverändert.

Säuren mit 13 Atomen Sauerstoff.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$ — s. Jalapin (Glukoside).

Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$ — s. Glukoside.

Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ — s. Glukoside.

Thujetsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$ — s. Thujetin (Glukoside).

Säure mit 14 Atomen Sauerstoff.

Rheumgerbsäure $C_{26}H_{26}O_{14}$ — s. Glukoside.

CLXXXV. Säure mit 16 Atomen Sauerstoff.

Carmufelsäure $C_{12}H_{20}O_{16}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den wässrigen Auszug von Gewürznelken (Muspratt, Danson, *J.* 1851, 431). — Krystalle.

Säuren mit 17 Atomen Sauerstoff.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$ — s. Glukoside.

Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_{17}$ — s. Cotoïn.

Säure mit 18 Atomen Sauerstoff.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$ — s. Glukoside.

Säure mit 23 Atomen Sauerstoff.

Oxycarboxylsäure $C_{10}H_{26}O_{23}$ (?) — s. S. 665.

CLXXXVI. Einzelne Säuren.

1. Agaricinsäure. *Vorkommen.* Im Lärchenschwamm (Boletus laricis) FLEURY, *Z.* 1870, 352). — *Darstellung.* Absoluter Aether zieht aus dem gepulverten und getrockneten Schwamm Agaricinsäure und ein Harz aus, das sich in Alkohol, $CHCl_3$ und Essigsäure löst, aber nicht in CS_2 und Benzol. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 145,7°; verliert in etwas höherer Temperatur Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether und Essigsäure und noch weniger in CS_2 und Benzol. Verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. — Das Natronsalz wird durch Alkohol in Flocken gefällt, die sich nach 24 Stunden in lange Nadeln umwandeln. Es giebt mit den Metallsalzen meist krystallinische Niederschläge.

2. Atractylsäure $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden in der Wurzel von Atractylis gummifera (LEFRANC, *Z.* 1869, 94). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug zum Syrup verdunstet und dieser mit Alkohol von 85% behandelt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Kaliumsalz, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 56°) reinigt. — Die freie Säure ist sehr löslich in Wasser. Sie wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Durch Kali wird sie gespalten; es entsteht erst β-Atractylsäure und Valeriansäure: $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18} + 2KHO = C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}$ (β-Atractylsäure $+ 2C_5H_9O_2.K$ (Valeriansäure), und dann wird die β-Atractylsäure weiter zerlegt in Atractylin und Schwefelsäure: $C_{20}H_{38}S_2O_{16} = 2H_2O + C_{20}H_{30}O_6 + 2H_2SO_4$. — $K_3.C_{30}H_{51}S_2O_{18}$. Kurze, prismatische Nadeln. Löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol. Schmeckt bitter. Linksdrehend.

Atractylin $C_{20}H_{30}O_6$. Gummiartig; süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Reagirt schwach sauer. Bildet mit Alkalien und Erden in Wasser lösliche, unbeständige Verbindungen. Wird von verdünnter Kalilauge in Atractyligenin und einen zuckerartigen Körper gespalten (LEFRANC, *J.* 1873, 846).

3. Düngersäure $C_{30}H_{30}N_2O_{11}$. *Vorkommen.* Im gegohrenen Dünger (THÉNARD, *J.* 1857, 631). — *Darstellung.* Wird aus dem wässrigen Auszug des Düngers durch Fällen mit HCl dargestellt. — Schwarze, der Steinkohle ähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche, schwarze Salze.

4. Nartheciumsäure. *Vorkommen.* In Narthecium ossifragum *Huds.* (WALZ, *J.* 1860, 545). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit natronhaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der letztere Niederschlag wird mit (Wasser und) H_2S zerlegt, die Lösung zum Syrup verdunstet und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallnadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser leicht löslich. Alle anderen Salze sind unlöslich.

5. Phyllinsäure $C_{36}H_{64}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern des Kirschlorbeers (und anderer Rosaceen) (BOUGAREL, *Bl.* 28, 148). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether und erwärmt den Rückstand mit verdünnter, wässriger Kalilauge. Die Lösung scheidet beim Concentriren das Kaliumsalz ab, das man durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Kalilauge reinigt. — Die freie Säure ist harzig. — Das Ammoniak- und Natriumsalz krystallisiren. Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich schwer in Wasser und gar nicht in conc. Kalilauge lösen.

6. Phytolaccsäure. *Vorkommen.* Findet sich, an Kali gebunden, in den Früchten von

Phytolacea Kaempferi und in kleinerer Menge auch in den Früchten von Phyt. decandra (TERREIL, *Bl.* 34, 676). — *Darstellung.* Die Früchte werden mit Alkohol (von 40—50%) zerrieben, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol (von 90%) ausgezogen. Hierbei löst sich phtolaccsaures Kalium, das man mit Bleiessig fällt; der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Hellbrauner, durchsichtiger Firniss. Sehr leicht löslich in Wasser und starkem Alkohol, sehr wenig in Aether. Die wässrige Lösung, nach dem Zusatz von etwas HCl zum Kochen erhitzt, scheidet eine gallertartige Modifikation der Säure aus, die unlöslich in Wasser ist, aber sehr leicht löslich in Alkohol (von 90%). Dieselbe löst sich unverändert in Alkalien. — Die Salze der Phytolaccsäure sind amorph und gröfstentheils löslich in Wasser.

7. Rubichlorsäure. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (ROCHLEDER, *J.* 1851, 547); identisch mit SCHUNCK's (*J.* 1851, 535) Chlorogenin (?). Im Kraute von Asperula odorata (SCHWARZ, *J.* 1851, 417). In den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *J.* 1852, 680). Im Kraut von Galium verum und Gal. aparine (SCHWARZ, *J.* 1852, 681). — Farblos, amorph; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Ameisensäure und Chlorrubin, ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver. Rubichlorsäure wird nicht durch Bleizucker gefällt, schwach durch Bleiessig, reichlich durch Bleiacetat und NH_3.

Aldehyde mit 1 Atom Sauerstoff.

CLXXXVII. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ entsprechen ganz den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ der Fettreihe und entstehen, diesen analog, durch Oxydation der entsprechenden, primären Alkohole und durch Reduktion der zugehörigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Aus den Homologen des Benzols erhält man die Aldehyde: 1) durch Behandeln der Additionsprodukte derselben mit CrO_2Cl_2 mit Wasser (ETARD); — 2) durch Kochen der Monochlorderivate (mit Chlor in der Seitenkette) mit Bleinitratlösung: $2C_6H_5.CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2C_6H_5.CH_2(NO_3) + PbCl_2$ und $C_6H_5.CH_2(NO_3) = C_6H_5.CHO + HNO_2$; — 3) durch Erhitzen der Dichlorderivate $C_6H_5.C_nH_{2n-1}Cl_2$ mit Wasser, unter Druck: $C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2HCl$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ sind flüssig, flüchtig, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, gegen HCN, PCl_5 verhalten sie sich wie die Aldehyde der Fettreihe. Mit Alkalidisulfiten bilden sie schwerlösliche, krystallisirte Verbindungen. Sie reduciren die Lösungen der edlen Metalle. Mit NH_3 verbinden sie sich direkt, aber in einem anderen Verhältnisse wie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$. Die aromatischen Aldehyde reagiren nämlich mit HN_3 nach der Gleichung: $3C_nH_{2n-8}O + 2NH_3 = N_2(C_nH_{2n-8})_3 + 3H_2O$. Die gebildeten Verbindungen (Hydramide) sind indifferent, werden von Säuren wieder in Aldehyde und NH_3 gespalten, wandeln sich aber beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien in isomere Basen um. Auch mit primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich die Aldehyde, und zwar wirkt z. B. Bittermandelöl, auch hier in derselben Weise, wie auf NH_3, ein, d. h. es wird aller freier Wasserstoff der Alkoholbase durch das zweiwerthige Bezyliden $C_6H_5.CH$ ersetzt.

$$C_6H_5.CHO + 2NH(C_2H_5.C_6H_5) = C_6H_5.CH(N.C_2H_5.C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Mit Säureamiden erfolgt aber Vereinigung nach einem anderen Verhältniss:

$$C_6H_5.CHO + 2NH_2.C_2H_3O = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2 + H_2O.$$

Abweichend für die aromatischen Aldehyde ist auch ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali, durch welches sie leicht in die zugehörige Säure und den Alkohol zerlegt werden. $2C_7H_6O + KHO = C_7H_5O_2.K + C_7H_8O$. — Endlich ist noch hervorzuheben, dafs auch die Aldehyde die für aromatische Körper überhaupt charakteristische Fähigkeit besitzen Substitutionsprodukte zu bilden. So löst sich z. B. Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzaldehyd. Mit Chlor entsteht aber kein Chlorbenzaldehyd, sondern Benzoylchlorid.

1. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $C_7H_6O = C_6H_5.COH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 180), Zimmtsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 50), Zimmtalkohol (TOEL, *A.* 75, 5), Di- und Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 308, 316), Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 60, 72, 86). Beim Kochen von

Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit stark verdünnter Salpetersäure oder besser mit wässriger Bleinitratlösung (LAUTH, GRIMAUX, *Bl.* 7, 106). Bei der **Reduktion** von Benzoësäure (in schwach saurer Lösung) durch Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 118, 122); beim Glühen von Benzoësäure oder Phtalsäure mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 140, 296); beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat (PIRIA, *A.* 100, 105). Aus Benzoylchlorid und Kupferwasserstoff (CHIOZZA, *A.* 85, 232). Aus Benzoylcyanid mit Zink und Salzsäure (KOLBE, *A.* 98, 344). — Aus **Toluol** durch Behandeln mit $CrO_2.Cl_2$ und dann mit Wasser (ETARD) (s. Toluol). Aus **Benzylidenchlorid** $C_6H_5.CHCl_2$: a) beim Behandeln mit Silber- oder Quecksilberoxyd (GERHARDT, *Gr.* 4, 721); beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 253); beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° (LIMPRICHT, *A.* 139, 319); beim Erwärmen mit (2 Mol). conc. Schwefelsäure und Verdünnen der Masse mit Wasser (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). — Amygdalin zerfällt bei der Gährung durch Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Glukose (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 1). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. In den bittern Mandeln ist Amygdalin und Emulsin enthalten, daher tritt sofort Bittermandelölbildung ein, sobald bittere Mandeln mit kaltem Wasser angerührt werden. Alle amygdalinhaltigen Pflanzentheile (Kirschlorbeerblätter, Pfirsichkerne u. s. w. können daher zur Darstellung von Bittermandelöl verwerthet werden. Trägt man bittere Mandeln sofort in siedendes Wasser ein, so wird das Ferment unwirksam und eine Gährung des Amygdalins kann dann nicht erfolgen. — *Darstellung.* 1) **Aus bitteren Mandeln u. s. w.** Die bitteren Mandeln werden zunächst durch Pressen in gelinder Wärme vom fetten Oel befreit. 12 Thle. dieser entfetteten und gröblich gepulverten Mandeln werden in 100—120 Thle. kochendes Wasser eingetragen und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde bei Siedehitze gehalten. Nach dem Erkalten setzt man 1 Thl. bittere Mandeln, angerührt mit 6—7 Thln. Wasser hinzu, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann. Da Bittermandelöl in Wasser merklich löslich ist, wird das übergegangene Wasser für sich destillirt und die ersten Antheile gesondert aufgefangen. Ausbeute: 1,5—2 % Bittermandelöl, vom Gewichte der entölten Mandeln (M. PETTENKOFER, A. 122, 77; vrgl. PELTZ, *J.* 1864, 654). Die im Handel vorkommenden (entölten) Pfirsichkerne halten ebenso viel Amygdalin wie die bitteren Mandeln und eignen sich daher gleichfalls zur Darstellung von Bittermandelöl (RIGHINI, *A.* 10, 359; GEISELER, *A.* 36, 331). — 2) **Aus Toluol (künstliches Bittermandelöl).** Man kocht 5 Thle. Benzylchlorid mit 7 Thln. Bleinitrat und 50 Thln. Wasser (GRIMAUX, LAUTH). — Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ wird mit Wasser auf 150—160° erhitzt. — *Reinigung.* Das aus bitteren Mandeln bereitete Bittermandelöl hält Blausäure. Man befreit es davon durch fraktionnirte Destillation. Das völlig blausäurefreie Bittermandelöl oxydirt sich rasch an der Luft und kann daher nicht lange aufbewahrt werden. Deshalb wird das künstliche Bittermandelöl stets mit Blausäure versetzt (DUSART, *Bl.* 8, 459). Zur Entfernung der Blausäure schüttelt man das Bittermandelöl mit Eisenoxydullösung und Kalk oder Alkali (LIEBIG, WÖHLER), oder man digerirt es mit Quecksilberoxyd und Wasser. Nach BERTAGNINI (*A.* 85, 183) schüttelt man das Oel mit dem 3—4-fachen Volumen einer conc. Natriumdisulfitlösung, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol. Es hängt ihnen aber immer noch Blausäure an, weshalb man das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiren muss und dann erst durch Destillation mit Sodalösung zerlegt (MÜLLER, LIMPRICHT, *A.* 111, 136).

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 179,1° bei 751,3 mm; spec. Gew. = 1,0636 bei 0°, = 1,0499 bei 14,6° (KOPP, *A.* 94, 314); = 1,0504 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Löst sich in über 300 Thln. Wasser (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 482). Nicht giftig. Geht innerlich eingenommen in den Harn als Hippursäure über (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Bittermandelöldampf über eine Schicht rothglühenden Bimssteins destillirt, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol (BARRESWIL, BOUDAULT *A.* 52, 360). Bittermandelöl ozonisirt im Sonnenlicht den Sauerstoff (SCHÖNBEIN, *A.* 102, 129; *J. pr.* 75, 73). Trocknes **Chlor** bildet Chlorbenzylidenbenzoat (S. 1635); ebenso wirkt **Brom**. Mit PCl_5 entsteht Benzylidenchlorid (CAHOURS, 70, 39). Ebenso wirken **Chlorkohlenoxyd**. [$C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 412)] und Succinylchlorid [$C_7H_6O + C_4H_4O.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_3$ (REMBOLD, *A.* 138, 189)]. Bittermandelöl reducirt **nicht** FEHLING'sche Lösung (Unterschied von den Fettsäurealdehyden) (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Durch **Natriumamalgam** und Wasser wird Bittermandelöl in Benzylalkohol übergeführt (FRIEDEL, *J.* 1862, 263). Daneben entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_{14}O_2$: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (AMMANN, *A.* 168, 67). Hydrobenzoïn entsteht auch beim Behandeln von Bittermandelöl mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ZININ, *A.* 123, 125). Von alkoholischem Kali wird Bittermandelöl in Benzoësäure (LIEBIG, WÖHLER) und Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) gespalten. $2C_7H_6O + KHO = K.C_7H_5O_2 + C_7H_8O$. Mit KCy in Berührung wandelt sich Bittermandelöl in das polymere Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ um. **Jodwasserstoff** verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, direkt mit Bittermandelöl. Beim Erhitzen von 1 Thl. Bittermandelöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 275—280° entsteht Toluol (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Mit **Schwefelwasser-**

stoff entsteht die Verbindung C_7H_6S. Bittermandelöl verbindet sich mit wässrigem Ammoniak zu Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Mit Schwefelammonium entstehen Thiobenzaldin $C_{21}H_{19}NS_2$ und der Körper C_7H_6S. Mit Ammoniak und CS_2 entsteht thiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $CS_2(NH_2).N(C_7H_6)_2$. Bittermandelöl verbindet sich mit Alkoholbasen und Säureamiden unter Wasseraustritt. Bittermandelöl verbindet sich mit ein- und mehratomigen Alkoholen, mit Haloïdsäuren (HJ, HCN) und mit den Anhydriden organischer Säuren. — Bittermandelöl verbindet sich, in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit Ketonen. So entsteht aus Bittermandelöl, Aceton und Essigsäureanhydrid, bei 160—170°, das Keton $C_8H_7.CO.CH_3$. Aus Bittermandelöl, Aceton und HCl oder H_2SO_4 erhält man das Keton $(C_8H_7)_2.CO$. Noch leichter erfolgt diese Condensation in Gegenwart von Natronlauge. Je nach der Menge des angewandten Benzaldehyds bilden sich die Ketone $C_{10}H_{10}O$ und $C_{17}H_{14}O.C_7H_6O + C_3H_6O = C_{10}H_{10}O + H_2O$ und $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. In diesen und ähnlichen Fällen verbindet sich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit dem Wasserstoff von CH_3 (oder CH_2), vorausgesetzt, daſs diese Gruppen CH_3 (oder CH_2) direkt mit CO verbunden sind. Daher verbindet sich Bittermandelöl nur einmal mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ (weil hier nur ein Methyl vorhanden ist), aber zweimal mit Aceton $CH_3.CO.CH_3$. — Mit Blausäure und verdünnter Salzsäure entsteht aus Bittermandelöl Mandelsäure $C_8H_8O_3$. Phosphorsäureanhydrid bewirkt die Bildung eines Harzes, welches beim Schmelzen mit Aetzkali p-Oxybenzoësäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 86). Mit SO_3 wird eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$ gebildet (MITSCHERLICH). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und dessen Homologen entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Diese Säuren werden auch gebildet, wenn man Bittermandelöl mit den Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und dem Natriumsalz derselben Säure erhitzt.

Additionsprodukte des Bittermandelöls.

$C_7H_6O.BFl_3$. *Bildung.* Fluorbor verbindet sich mit Benzaldehyd, bei der Siedetemperatur von Letzterem (LANDOLPH, *J.* 1878, 621). — Hexagonale Nadeln. Zerfällt bei 24-stündigem Erhitzen auf 250° in CO, CO_2, Acetylen, BFl_3 und eine schwarze Masse, aus der Wasser Benzoësäure und Borsäure auszieht.

$C_7H_6O + 1^1/_2CaCl_2$ (?). Gepulvertes Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwickelung in Bittermandelöl. Die Verbindung krystallisirt und ist leicht zersetzbar (EKMANN, *A.* 112, 175).

Bittermandelöl und Zinnchlorid bilden eine krystallisirte Verbindung (LEWY, *J. pr.* 37, 480).

Bittermandelöl und Alkalidisulfite. $C_7H_6O + (NH_4.H)SO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von SO_2 (OTTO, *A.* 112, 305). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Bei der direkten Einwirkung von Ammoniumdisulfit auf Bittermandelöl vermochte BERTAGNINI (*A.* 85, 188) keine krystallisirte Verbindung zu erhalten. — $C_7H_6O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne Wirkung, Alkalien oder Alkalicarbonate bewirken aber Spaltung in die Bestandtheile (BERTAGNINI). Hält $1H_2O$ (OTTO). — $C_7H_6O.KHSO_3$. Blättchen (B.). — $2C_7H_6O + Ba(HSO_3)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO).

Verbindung mit Anilindisulfit $2C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$. Lange Nadeln; löslich in warmem Wasser (SCHIFF, *A.* 140, 130). Sehr beständig (SCHIFF, *A.* 210, 128).

Verbindung mit p-Toluidinsulfit $2C_7H_6O + 2C_7H_9N + SO_2$ (SCHIFF).

Benzaldehydoxyjodid $C_{21}H_{18}J_4O$. *Bildung.* Bittermandelöl absorbirt Jodwasserstoffgas unter Erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird mit kaltem Wasser und Natriumdisulfit gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 20). $3C_7H_6O + 4HJ = C_{21}H_{18}J_4O + 2H_2O$. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 28°. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung; alkoholisches Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich nicht viel oberhalb 100°.

Bittermandelöl absorbirt nur wenig Salzsäuregas (GEUTHER, CARTMELL).

Bittermandelölsulfonsäure $C_7H_5O.(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Schwefelsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J.* 1864, 350). — $Mg(C_7H_5SO_4)_2$ (bei 170°). Schöne Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Warzen.

Bittermandelöl und Blausäure. 1. **Mandelsäurenitril** $C_8H_7NO = C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Verdampfen einer Mischung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° (VÖLKEL, *A.* 52, 361). — *Darstellung.* Man übergieſst etwas mehr als 1 Mol. mit Wasser angefeuchtetes, reines Cyankalium mit Bittermandelöl und

giebt allmählich (1 Mol.) rauchende Salzsäure hinzu (SPIEGEL, *B.* 14, 249). — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 1,124. Erstarrt bei —10° (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170° in Blausäure und Bittermandelöl und beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und Mandelsäure. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2$. Verbindet sich mit (1 Mol.) NH_3, in der Kälte, zu Phenylamidoessigsäurenitril $C_6H_5CH(NH_2).CN$. Verbindet sich mit Methylamin zum Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

2. **Verbindung** $C_{15}H_{13}NO_2 = 2C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CO.N : CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltiges Bittermandelöl (LIEBIG, WINKLER, *Berz. Jahr.* 17, 288); aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *Berz. Jahr.* 18, 362). — *Darstellung.* Man vermischt 1 Vol. blausäurehaltigen Bittermandelöls mit 3—4 Vol. Salzsäure (bei +8° gesättigt), lässt 2 Stunden stehen, schüttelt dann unter Abkühlen und filtrirt, nach 24-stündigem Stehen, die Krystalle ab. Dieselben werden mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen (ZININ, *Z.* 1868, 709). — Krystalle. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in kochendem Wasser. Löslich in 1360 Thln. Alkohol (Z.). Leichter löslich in Eisessig. Löslich in festen Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Beim Kochen mit Kali entweicht Ammoniak. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser (oder Alkohol) auf 180° glatt in Bittermandelöl und Mandelsäureamid. $C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O + C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$ (Z.).

3. **Verbindung** (Benzimid) $C_{28}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit $^1/_4$ Vol. fast wasserfreier Blausäure und gießt das Gemenge in das gleiche Volumen concentrirter, alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Thln. Weingeist verdünnt ist. Man erwärmt gelinde, lässt einige Zeit stehen und kocht dann das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Benzoïn aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischem Kali (ZININ, *A.* 34, 188). Früher von LAURENT beobachtet (*Berz. Jahresb.* 16, 246; GERHARDT, LAURENT, *J.* 1850, 488; vrgl. GREGORY, *A.* 54, 372). $3C_7H_6O + 2CNH = C_{28}H_{18}N_2O_2 + H_2O$. — Flockige Masse. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 167° (LAURENT). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Bittermandelöl. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160—180° gespalten in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid $C_{16}H_{18}N_2O_4.C_{28}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ und $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_8H_8O_3 + 2NH_3$ (ZININ, *Ж.* 1, 213).

Chlorbenzylidenbenzoat $C_{14}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 489). — Blätter. Zerfällt beim Erhitzen in Benzoylchlorid und Bittermandelöl. Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung in Bittermandelöl, HCl und Benzoësäure ein.

Brombenzylidenbenzoat $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). Lässt sich leichter darstellen durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit Benzoylbromid (CLAISEN, *B.* 14, 2475). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 69—70°. Zerfällt bei der Destillation in Bittermandelöl und Benzoylbromid. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, wenig in Ligroïn. Zerfällt beim Aufbewahren leicht in Bittermandelöl und Benzoylbromid.

Ammoniakderivate des Bittermandelöls.

1. **Hydrobenzamid** $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 21, 130), auf Benzylidenacetat $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$ (WICKE, *A.* 102, 368) oder auf Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (ENGELHARDT, *A.* 110, 78). — *Darstellung.* Man übergießt blausäurefreies Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak, wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Verbindung (ROCHLEDER). — Große Krystalle werden erhalten, wenn man Bittermandelöl mit dem gleichen Volumen Aether und conc. wässrigem Ammoniak mischt und längere Zeit stehen lässt (EKMANN, *A.* 112, 175). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 110° (LAURENT). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süfs. Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° in das isomere Amarin über. Bei der trocknen Destillation entsteht Lophin. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkohol in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zerlegung findet, schon in der Kälte, durch Mineralsäuren statt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht C_7H_6S. Beim Kochen mit wässrigem Kali geht Hydrobenzamid in Amarin über; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird nur wenig NH_3 und Bittermandelöl entwickelt. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali entsteht Lophin, neben etwas Benzoësäure (RAU, *B.* 14, 444; vrgl. ROCHLEDER, *A.* 41, 93). Trocknes

Hydrobenzamid nimmt direkt (2 At.) Chlor auf. Es verbindet sich mit 2 Mol. wasserfreier Blausäure zu einem Diimidodinitril $C_{21}H_{18}N_2.2HCN$ (S. 1639). Versetzt man eine ätherische Lösung von Hydrobenzamid blos mit 1 Mol. HCN, leitet HCl ein und kocht das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Hydrobenzamid verbindet sich mit Jodäthyl. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol wird das Bittermandelöldoppelsalz $C_7H_6O.(NH_4)HSO_3$ ausgefällt, während Benzylidendiäthyläther $C_7H_6(OC_2H_5)_2$ gelöst bleibt (OTTO, *A.* 112, 305).

Hydrobenzamid und Salzsäure. Trocknes Hydrobenzamid absorbirt Salzsäuregas unter Wärmeentwickelung. Hierbei tritt Zersetzung ein und es verflüchtigt sich langsam eine stickstofffreie, organische Substanz. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so zerfällt es in Salmiak und Bittermandelöl. Von absolutem Alkohol wird es in Salmiak und Benzylidenäthyläther zerlegt (EKMANN, *A.* 112, 151; vrgl. LIEKE, *A.* 112, 303).

Erhitzt man das mit HCl gesättigte Hydrobenzamid auf 160—230°, so destilliren Benzonitril und Benzylchlorid über. Der Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit kaltem Alkohol, ein Gemenge der beiden isomeren Basen $C_{21}H_{18}N_2$. Vom Alkohol gelöst werden Amarin (?), 2 isomere Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und eine ölige Base $C_{14}H_{12}N_2$ (EKMANN; KÜHN, *A.* 122, 308).

Basen $C_{21}H_{20}N_2 = (C_7H_6)_2.N_2.H(CH_2.C_6H_5)$ (?). *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des erhitzten salzsauren Hydrobenzamids wird verdunstet und liefert zunächst noch einige warzige Aggregate der isomeren Lophine $C_{21}H_{16}N_2$, denen Amarin beigemengt ist. Die Mutterlauge fällt man mit Kali und entzieht dem öligen Niederschlage, durch Auskochen mit Wasser, das mitgefällte Benzamid. Die ungelösten Basen nimmt man in Alkohol auf und erhält durch Fällen mit Oxalsäure zunächst das Salz der α-Modifikation der Base $C_{21}H_{20}N_2$. Das Filtrat wird mit Kalk behandelt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst β-$C_{21}H_{20}N_2$ aus, gelöst bleibt die Base $C_{14}H_{12}N_2$ (KÜHN).

1. α-Base. Schmelzp.: 110°. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Prismen, kaum löslich in Weingeist. — $C_{21}H_{20}N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 200°.

2. β-Base. Nadeln. Schmelzp.: 190° (K.), 200° (E.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofskörniges, gelbes Pulver.

Base $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).N(CH.C_6H_5)$ (?). Oelig. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Grofse, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Hydrobenzamid und Chlor. Hydrobenzamid nimmt direkt (2 At.) trockenes Chlorgas auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Wasser wird die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2.Cl_2$ zersetzt in Salmiak, HCl, Benzonitril und Bittermandelöl (MÜLLER, *A.* 111, 144). Erhitzt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ auf 180—200°, so entweicht HCl, und es destillirt Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ über. Zurück bleibt ein Rückstand (R., s. unten), der aus mehreren Körpern besteht.

Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ (?) ist flüssig, siedet constant bei 186°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Wasser wird es langsam verändert, unter Bildung von HCl. — Offenbar ist dieser Körper nichts als ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorid. Nach M. riecht der Körper nach Benzonitril und sein Dampf reizt die Augen heftig (Eigenschaft des Benzylchlorids). $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C_6H_5.CN + C_6H_5.CH_2Cl$. Von Salpeterschwefelsäure wird Chlorhydrobenzamid in Nitrobenzonitril übergeführt.

Behandelt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ mit wasserfreiem Aether, so wird Salmiak abgeschieden und in den Aether gehen Benzonitril und ein isomeres, flüssiges, bei 183° siedendes Chlorhydrobenzamid (?) über. Letzteres soll sich von dem obigen Chlorhydrobenzamid dadurch unterscheiden, dafs es durch Wasser, nach kurzer Zeit, in Benzonitril und Bittermandelöl zerfällt.

Rückstand R. (s. oben). Derselbe giebt an siedendes Wasser das salzsaure Salz einer Base $C_{28}H_{23}ClN_2$ ab. Durch Aether wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ ausgezogen; zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{28}H_{23}N_3.HCl$.

Base $C_{28}H_{23}N_3$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{28}H_{23}N_3.HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{28}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{28}H_{23}N_3)_2.HCl + 2H_2O$.

Base $C_{28}H_{23}ClN_2$. Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}ClN_2.HCl + H_2O$ bildet körnige Krystalle. Ammoniak fällt daraus die freie Base, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und der Formel $C_{28}H_{24}N_2$ entspricht. — $(C_{28}H_{23}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Sublimirt unzersetzt bei 300°.

Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Erhitzt man Hydrobenzamid mit etwas mehr als (2 Mol.) Jodäthyl auf 80—100°, so scheidet sich etwas jodwasserstoffsaures Amarin aus, während zugleich das Jodür $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5.J)_2$ entsteht. Man

löst das Produkt in Alkohol und fällt das Jodür durch Wasser aus (BORODIN, *A.* 110, 79). — Das freie Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.O$ wird aus dem Jodür durch Silber-, Bleioxyd, aber auch durch Kali abgeschieden. Es ist ein weiches, zähes Harz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt alkalisch. Jodäthyl wirkt darauf nicht ein. — $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.J_2$. Zähes Harz. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Amarin** $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.C{:}N \end{matrix} \rangle CH.C_6H_5$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH \end{matrix} \rangle CH.C_6H_5$ (E. FISCHER, *A.* 211, 217). *Bildung.* Aus Hydrobenzamid: durch Erhitzen auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* 88, 127) oder durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge (FOWNES, *A.* 54, 364). Entsteht, neben Lophin, beim Erhitzen von Bittermandelöl-ammoniumbisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Wurde von LAURENT (*Berz. Jahr.* 25, 538) durch direktes Behandeln von Bittermandelöl mit Alkohol und Ammoniak erhalten. — Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 100° (FOWNES). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter schmeckend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Giftig. (0,2 g des Acetates tödten einen Hund. Hydrobenzamid ist nicht giftig) (BACCHETTI, *J.* 1855, 561). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure erst Lophin und dann Benzoësäure. Die Salze sind meist schwerlöslich; sie schmecken intensiv bitter. — $C_{21}H_{18}N_2$. HCl. Kleine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (GÖSSMANN). — $C_{21}H_{18}N_2.HJ$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrobenzamid oder Amarin mit Jodäthyl auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 79). — Lange Nadeln. — $C_{21}H_{18}N_2.NHO_3$ (FOWNES). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ (GROTH, *A.* 152, 122). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708).

Nitrosoamarin $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine heifse, alkoholische, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines Amarinsalzes mit einer conc., heifsen, wässrigen Lösung eines Alkalinitrites, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um (BORODIN, *B.* 8, 934). — Schiefe, rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 149—150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich in Wasser. Löslich in 30 Thln. Alkohol (von 95%) bei Siedehitze und in 280 Thln. bei 20°; löslich in 140 Thln. Aether bei 20°. Ammoniak ist ohne Wirkung. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali treten NH_3 und Lophin auf. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) tritt lebhafte Reaktion ein: es entweichen Stickstoff, Aethylnitrit, und man erhält Amarin.

Methylamarin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{17}(CH_3).N_2.HJ$ entsteht bei mehrtägigem Stehen von Amarin mit Jodmethyl und Aether (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). Es bildet kleine Krystalle, die sich sehr schwer in heifsem Wasser, aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol lösen. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Hydrojodid, aber alkoholisches Kali scheidet leicht das freie Methylamarin (Schmelzp.: 172—174°) ab.

Dimethylamarin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$ entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Jodmethyl (CLAUS, ELBS). — Das Hydrojodid krystallisirt (aus Alkohol) in Pyramiden. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Ammoniak unverändert. Liefert mit alkoholischem Kali leicht das freie Dimethylamarin, das aus Alkohol in grofsen, monoklinen Prismen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Seine Salze sind meist wenig löslich in Wasser. Es verbindet sich mit HJ zu einem isomeren Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$, das zwar dieselbe Löslichkeit zeigt, wie das obige, aber durch NH_3, schon in der Kälte, zerlegt wird unter Abscheidung freien Dimethylamarins. — $[C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Diäthylamarin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amarin mit etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 82). Das Produkt wird in heifsem 60-procentigen Alkohol gelöst. Die Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten zunächst Krystalle von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann von Diäthylamarinsalz. — Schiefrhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Jodäthyl verbindet sich mit Diäthylamarin bei 80—100° und liefert ein harziges Jodür, aus dem eine krystallisirbare Base abgeschieden werden kann. Dieselbe schmilzt bei etwa 90° und verbindet sich abermals mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol, reichlich löslich in Wasser. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 200—210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzylamarin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid

$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2.HCl$ entsteht beim Stehen von Amarin mit Benzylchlorid und Aether, in der Kälte (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418).

Dibenzylamarin $C_{35}H_{30}N_2=C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$ entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, ELBS). — Das freie Dibenzylamarin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 139 bis 140°. Giebt beim Kochen mit Benzylchlorid und Alkohol die salzsauren Salze zweier Basen. — $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$. Das Produkt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin krystallisirt (aus Alkohol) undeutlich. Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Aus der alkoholischen Lösung fällt $PtCl_4$ das hellgelbe Salz $[C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das bei 150—160°, unter Bräunung, schmilzt. — Das freie Dibenzylamarin giebt mit HCl ein Salz $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$, das in Nadeln krystallisirt, bei 197—199° schmilzt, durch NH_3 zersetzt wird und in Wasser viel löslicher ist als das erstere Hydrochlorid.

3. **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid (LAURENT) oder Amarin (FOWNES, *A.* 54, 368). Beim Erhitzen von Bittermandelöl-ammoniumbisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Bei der Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 135). Beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3 (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). — *Darstellung.* Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei viel NH_3, Wasserstoff und Toluol entweichen; daneben entstehen Stilben und Benzonitril. Ist die heftige Reaktion vorüber, so behandelt man den Retortenrückstand mit Aether und löst ihn dann in Essigsäure. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 70). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 275° (RADZISZEWSKI). Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 21° 0,88 Thle. und bei Siedehitze 2,72 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 20—21° 0,32 Thle. (EKMANN, *A.* 112, 176). Dampfdichte = 9,8 (ber. = 10,3) (F., T.). Zerfällt beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3 glatt in Benzamid und Dibenzamid (FICHER, TROSCHKE). Uebergießt man Lophin mit alkoholischer Kalilösung, so tritt eine Lichtentwickelung ein, die bei 65° am stärksten ist, beim Sieden der Lösung aber verschwindet. Die Lichtentwickelung ist an die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geknüpft. Zugleich erleidet das Lophin eine sehr langsame, aber totale Zerlegung in NH_3 und Benzoësäure (RADZISZEWSKI). — Lophin ist eine schwache Base. Die Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch in Alkohol.

Salze: ATKINSON, GÖSSMANN, *A.* 97, 283. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl + {}^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lophinlösung mit Salzsäure. — Ist nach LAURENT u. BRUNNER wasserfrei. Schmelzp.: 155° (BRUNNER). — Leitet man trockenes Salzsäuregas über Lophin, so werden 2 HCl absorbirt (BRUNNER). — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln (LAURENT). Hält $5H_2O$ (BRUNNER). — $C_{21}H_{16}N_2.HJ$. Nadeln. Entsteht auch bei längerem Digeriren von Lophin mit Jodäthyl. — $C_{21}H_{16}N_2.NHO_3 + H_2O$ (LAURENT). — $C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$. Große Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in die Verbindungen $2C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$ und $2C_{21}H_{16}N_2.3AgNO_3$.

Superbromid $C_{21}H_{16}N_2Br_6.HBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Lophinhydrobromid mit Brom (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 710). — Dunkelrothe, krystallinische Masse. Aeußerst unbeständig. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur das meiste Brom. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, unter Zersetzung.

Diäthyllophin $C_{21}H_{14}(C_2H_5)_2N_2.H_2O$. Erhitzt man Lophin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, so krystallisirt etwas jodwasserstoffsaures Lophin aus. Die Mutterlauge hiervon giebt auf Zusatz von Kalilauge Krystalle des Hydrojodids $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Dasselbe bildet mikroskopische Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol und scheidet mit $AgNO_3$ kein Jodsilber ab, wohl aber beim Behandeln mit Silberoxyd. Das freie Diäthyllophin ist nicht krystallisirbar. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl.AuCl_3$. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HNO_3$. Fettglänzende Aggregate. Schmelzp.: 190° (KÜHN, *A.* 122, 326).

Dinitrolophin $C_{21}H_{14}N_4O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Lophin in höchst conc. Salpetersäure (EKMANN, *A.* 112, 161). — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 100°.

Trinitrolophin $C_{21}H_{13}N_5O_6 + 2H_2O = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 35, 459). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Kalilauge. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{14}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Lophin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 709). — Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt.

— $Na.C_{21}H_{15}N_2S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in feinen, schwerlöslichen Nadeln abgeschieden.

Isomeres Lophin $C_{21}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Hydrobenzamid auf 230° (KUHN, *A.* 122, 313). Man behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Hierbei krystallisirt zunächst gewöhnliches Lophin und dann das isomere. — Nadeln. Schmelzp.: 170°. In kochendem Alkohol ungemein löslich. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

4. **Azobenzoïlid** $C_{42}H_{33}N_5$ (?). *Bildung.* Blausäurefreies Bittermandelöl wird mit dem gleichen Volumen Ammoniak gemischt und die nach 3 Wochen abgeschiedene Masse mit Aether gewaschen (LAURENT, *A.* 38, 331). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

5. **Dibenzoylimid** $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl und mehrstündigem Stehen fällt Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$, gemengt mit einem Harze, aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol behandelt, wobei nur das Harz in Lösung geht. Man verdampft den Alkohol und kocht den harzigen Rückstand einige Stunden mit starker Kalilösung. Hierdurch wird das Harz hellroth. Es wird nun wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (um Amarin auszuziehen) und dann mit Alkohol. Ungelöst bleibt Dibenzoylimid (ROBSON, *A.* 81, 122). $2C_7H_6O + NH_3 = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Aether, löslich in kochendem Holzgeist. Krystallisirt unverändert aus heifser Salzsäure, zersetzt sich aber damit bei längerem Kochen. Beim Glühen mit Natronkalk werden stickstofffreie Krystalle erhalten, die sich nicht in Alkohol und Aether lösen.

Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak. 1. **Blausaures Hydrobenzamid** $C_{23}H_{20}N_4 = C_{21}H_{18}N_2.2CNH = [C_6H_5.CH(CN)]_2N_2H_2(CH.C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Hydrobenzamid in abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* 13, 2119). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure zunächst in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril und dann in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäure. $C_{21}H_{18}N_2.2HCN + H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_5.CH(NH_2).CN$. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockne, ätherische Lösung von blausaurem Hydrobenzamid erhalten. — Krystallinisch; zerfällt, mit Wasser in Berührung, in HCl, $C_{23}H_{18}N_2.2HCN$ und daneben in Bittermandelöl und salzsaures Phenylamidoessigsäurenitril.

2. **Säure** $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das salzsaure Salz des Anhydrides dieser Säure entsteht, wenn man eine ätherische Hydrobenzamidlösung mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure versetzt, in die Lösung Salzsäuregas einleitet und den gefällten Niederschlag kurze Zeit mit conc. Salzsäure kocht (PLÖCHL, *B.* 14, 1139). $C_{21}H_{18}N_2 + HCN + 3H_2O = C_{15}H_{16}N_2O_2 + C_6H_5.CHO + NH_3$. — Die aus dem salzsauren Salze, durch NH_3, abgeschiedene freie Säure krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Sie verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und geht bei 100° völlig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$ bildet seideglänzende Nadeln; es löst sich in heifsem Wasser und Alkohol und verliert bei 100° HCl. Das freie Anhydrid schmilzt bei 164° und sublimirt unzersetzt.

3. **Benzoylazotid** (Hydrocyanbenzid) $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$. *Bildung.* Entsteht, neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit (dem gleichen Volumen) Ammoniak stehen bleibt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas bei 100° sättigt und dann Aether und Alkohol zugiebt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 48). Fällt, neben einem Harze, aus beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes, rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Aus Hydrobenzamid mit Blausäure und Salzsäure (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 173). $C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl$. In dieser Reaktion wird zunächst blausaures Hydrobenzamid gebildet, das durch die Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril (s. oben) zerfällt. Diese beiden Spaltungsprodukte treten dann in Wechselwirkung. $C_7H_6O + C_6H_5.CH(NH_2).CN = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$ (PLÖCHL, *B.* 14, 1142). Aus Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril (PLÖCHL). — *Darstellung.* Man übergiefst Hydrobenzamid mit Alkohol, giebt Blausäure hinzu und zuletzt Salzsäure (B., R.). — Kleine Krystallkörner. Unlöslich in Wasser, löslich in 300—400 Thln. kochendem Alkohol (L.). Wässrige Säuren wirken nicht ein.

Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit HCl in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäure (PLÖCHL).

4. **Azobenzoyl** $C_{22}H_{16}N_2(C_{21}H_{15}N_2$ LAURENT; — $C_{84}H_{25}N_3$ LIMPRICHT, MÜLLER). *Bildung.* Blausäurehaltiges Bittermandelöl, mit dem gleichen Volumen conc. Ammoniaks versetzt, bleibt 1 Monat lang stehen. Das Produkt behandelt man mit kochendem Aether, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid und etwas Azobenzoyl aufnimmt. Zurück bleibt ein Gemenge von Benzoylazotid und Azobenzoyl, das man durch Alkohol trennt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 350). Nach MÜLLER, LIMPRICHT (*A.* 111, 138) behandelt man das Produkt mit kaltem Aether, in welchem sich das Azobenzoyl auflöst und fällt die Lösung mit Alkohol. $3C_7H_6O + CNH + NH_3 = C_{22}H_{16}N_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 175). — Weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in 100 Thln. kochendem Alkohol. Nimmt direkt trockenes Salzsäuregas (2 Mol.) auf (M., L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure in Blausäure, Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, und eine Base $C_{14}H_{16}N_2.3C_{22}H_{16}N_2 + 6H_2O = 2CNH + C_{21}H_{18}N_2 + C_{14}H_{16}N_2 + CO_2 + 4C_7H_6O$.

5. **Base** $C_{14}H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Azobenzoyl mit Alkohol und Salzsäure (MÜLLER, LIMPRICHT, *A*, 111, 140). Es scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man mit absol. Alkohol abwäscht. — Die freie Base krystallisirt in Blättern, die bei 122° schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. Unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Nadeln.

6. **Amaron** $C_{16}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Lophin, bei der trockenen Destillation von Benzoylazotid (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 635). Man wäscht das Produkt mit Aether, befreit es hierauf von Lophin durch Auskochen mit verd. Salzsäure und krystallisirt es aus Steinöl um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Alkoholisches Kali wirkt bei Siedehitze nicht ein.

7. **Benzhydramid** $C_{22}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 352). Entsteht auch bei längerer Einwirkung von alkoholischem Cyanammonium auf reines Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 487). — *Darstellung.* Man sättigt rohes Bittermandelöl bei 100° mit Ammoniakgas und versetzt das Produkt mit Aetheralkohol. Die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. Die alkoholische Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Benzhydramid ab, die man mit Aetheralkohol wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt (LAURENT, GERHARDT). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, weniger in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert. Schmilzt ohne Zersetzung.

Bittermandelöl, NH_3 und H_2S.

1. **Thiobenzaldin** $C_{21}H_{19}NS_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit 1—2 Vol. Schwefelammonium und lässt einige Wochen stehen (LAURENT, *A.* 38, 323). $3C_7H_6O + 2H_2S + NH_3 = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Löslich in 20—30 Thln. siedendem Aether. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Alkohol unter Entwickelung von H_2S. Alkoholisches Kali entwickelt in der Siedehitze Ammoniak.

2. **Azobenzoylschwefelwasserstoff** $C_{42}H_{36}N_4S_3$ (?). *Bildung.* Bei 6monatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. rohem Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak (LAURENT). Das Produkt wird durch Auskochen mit Aether gereinigt. — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Bittermandelöl, NH_3 und CS_2.

Dithiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $C_{15}H_{14}N_2S_2 = NH_2.CS.S.N(C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Bittermandelöl, NH_3 und CS_2 (QUADRAT, *A.* 71, 13); beim Vermischen von thiocarbaminsaürem Ammoniak mit Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 238). $2C_7H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{14}N_2S_2 + 2H_2O$ (MULDER). QUADRAT hielt diesen Körper für Rhodanbenzoyl (S. 1093). MULDER's Analysen passen übrigens schlecht zu der aufgestellten Formel (Stickstoff, gefunden = 14,3; berechnet = 9,7%). — Prismatische Krystalle. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt die Reaktionen des thiocarbaminsauren Ammoniaks (M.). Zerfällt beim Kochen mit absolutem Alkohol in Schwefelammonium, CO_2 und eine in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{56}H_{48}N_4S_5$ (?) (Q.). Schmilzt unter Zersetzung bei 100°, entwickelt bei 120° CS_2, NH_3 und Bittermandelöl und giebt bei stärkerem Erhitzen Benzoylazotid $C_{28}H_{17}N_3$ (S. 1639) (Q.). Beim Behandeln

mit Kalilauge wird Rhodankalium gebildet. $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O = 2C_7H_6O + NH_4.CNS + H_2S$ (M.). Bei der Einwirkung von Eisenchlorid tritt sofort die Rhodanreaktion auf (Q.).

Bittermandelöl und Alkoholbasen (s. S. 1634).

Benzylidenisoamylamin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* 140, 93). — Dickes Oel von kaum basischen Eigenschaften.

Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Volume Anilin und reinem Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 488). $C_7H_6O + C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{11}N + H_2O$. Wendet man salzsaures Anilin an und giebt $ZnCl_2$ hinzu, so entsteht Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Thiocarbanilid. $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_6O = 6N(C_7H_6)(C_6H_5) + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$ (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Warzen (aus Aether), gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 42° (CECH, *B.* 11, 248). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren theilweise in Anilin und Bittermandelöl. Verbindet sich nicht mit Säuren und bildet kein Chloroplatinat (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 354). Beim Erwärmen von Benzylidenanilin mit Jodäthyl entsteht keine äthylirte Base (BORODIN, *A.* 111, 254; SCHIFF).

Erhitzt man Benzylidenanilin, im Rohr, auf 180—200°, so geht es in eine **isomere Base** $C_{26}H_{22}N_2$ über, die in Alkohol weit löslicher und weniger krystallisirbar ist, als die ursprüngliche Substanz. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHIFF). — $(C_{26}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hydrocyanid $C_{14}H_{12}N_2 = C_{13}H_{11}N.CNH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl mit Anilin, KCN und Salzsäure; beim Einleiten von Blausäuredampf in geschmolzenes Benzylidenanilin, oder beim Behandeln des Letzteren mit KCN und HCl (CECH, *B.* 11, 246). — Feine, gelbe Nadeln (aus CS_2). Löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Natronlauge und in verdünnten Säuren. Entwickelt beim Erhitzen mit Salzsäure Blausäure. Zerfällt mit Wasser bei 120° in Bittermandelöl und Benzylidenanilin.

Benzylidennitranilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6:N.C_6H_4(NO_2)$. Aus Bittermandelöl und m(?)-Nitranilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln. Schmelzp.: 66°.

Bittermandelöl und Dimethylanilin vereinigen sich zu $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ — s. Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ S. 1283.

Benzylidendiäthyldiphenylamin $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_2H_5.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Bittermandelöl (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 363). — Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $(C_{23}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidenphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben NH_3, Anilin u. a. Basen, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzenylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$ mit Natriumamalgam, unter Kühlung und Abstumpfung des freien Alkalis durch Essigsäure (BERNTHSEN, SZYMANSKI, *B.* 13, 918). — Undeutliche Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 114,5—115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ungemein löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{13}H_{14}N_2.HCl$. Dicke, tetragonale Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224,5°. — Das Platindoppelsalz krystallisirt in langen Spiefsen oder Blättern.

Benylidentoluidin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und p-Toluidin bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 96; MAZZARA, *J.* 1880, 566). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100°. Indifferent. Geht beim Erhitzen auf 160° in eine isomere Base über, die in Nadeln krystallisirt und bei 120—125° schmilzt. Ihr Platinsalz entspricht der Formel $(C_{28}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidendibromtoluidin $C_{14}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CH:N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzylidentoluidin in CS_2, bei 0° (MAZZARA). — Canariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht löslich in kaltem Alkohol; wird von kochendem zersetzt. Wenig löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol unter Abscheidung von Dibromtoluidin. Zersetzt sich auch beim Liegen an der Luft.

Aus Bittermandelöl und Dimethyl-m-Toluidin entsteht die **Base** $C_{25}N_{30}N_2$ (s. Phenylditolylmethan S. 1286). Mit Dimethyl-p-Toluidin verbindet sich Bittermandelöl nicht, mit Dimethyl-o-Toluidin langsam. In diesen Reaktionen vereinigt sich augenscheinlich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit Wasserstoffatomen, die sich in der p-Stellung befinden. Ist nun dieser Wasserstoff durch irgend eine Gruppe (z. B. NH_2 im p-Toluidin) vertreten, so erfolgt keine Verbindung. Daher vermag auch Bittermandelöl sich nicht

mit p-Nitrodimethylanilin oder mit p-Bromdimethylanilin zu verbinden (O. FISCHER, *B.* 13, 807).

Benzylidenphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der heftigen Einwirkung von Bittermandelöl auf Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 134). — Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt bei längerem Kochen mit Schwefelsäure (von 30%) in Bittermandelöl und Phenylhydrazin.

Benzylidendiphenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Diphenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 179). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

Bittermandelöl und Säureamide. **Benzylidendiacetamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Theile Bittermandelöl und Acetamid (ROTH, *A.* 154, 74). Das Produckt wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Haarfeine Krystalle. Wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in kochendem Wasser. Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Bittermandelöl und Acetamid (resp. NH_3 und Essigsäure). Bei der trockenen Destillation werden Acetamid, Lophin u. a. Körper gebildet.

Benzylidendibutyramid $C_{15}H_{22}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_4H_7O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Butyramid (STRECKER, *A.* 154, 76). — Feine Krystallnadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol.

Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl mit 2 Mol. Oxamethan. $C_7H_6O + 2NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + (C_2H_5)_2.C_2O_4 + H_2O$ (MEDICUS, *A.* 157, 50). (Auf Oxamid wirkt Bittermandelöl nicht ein). Das Produkt wird mit Aether gewaschen, dann in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Blättchen. Schwer löslich in Aether, reichlich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird von kochender Kalilauge leicht gespalten in Oxalsäure, NH_3 und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber weit langsamer, durch Salzsäure.

Bittermandelöl und **Succinanilid** setzen sich bei 180° um in Succinanil und Benzylidenanilin. $C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2 + C_7H_6O = C_4H_4O_2.N(C_6H_5) + N(C_7H_6).(C_6H_5) + H_2O$ (SCHIFF, *A.* 148, 338).

Carbaminsaures Ammoniak und **Bittermandelöl** verbinden sich zu $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO_2.N(C_7H_6)_2$. Feste Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwickelung und Freiwerden von Bittermandelöl. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$ (MULDER, *A.* 168, 241).

Benzylidendiurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Eine Auflösung von (etwas über 2 Mol.) Urethan in Bittermandelöl wird mit wenig conc. Salzsäure versetzt (BISCHOFF, *B.* 7, 634). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Wird durch verdünnte Säuren sofort zerlegt, unter Abscheidung von Bittermandelöl.

Benzylidendipropylurethan $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_7H_6(NH.CO_2.C_3H_7)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Sublimirbar. Wird durch Säuren zersetzt (BISCHOFF, *B.* 7, 1082).

Bittermandelöl und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 192). 1. **Benzylidendiureïd** $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Bittermandelöl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen NH_3, Cyanursäure und Hydrobenzamid.

2. **Dibenzylidentriureïd** $C_{17}H_{20}N_6O_3 = (C_7H_6)_2(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. — Pulver.

3. **Tribenzylidentetraureïd** $C_{25}H_{28}N_8O_4 = (C_7H_6)_3(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzylidendiureïd mit Bittermandelöl. — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 240°.

4. **Benzylidendiönanthotetraureïd** $C_{25}H_{44}N_8O_4 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Oenanthodiureïd in absolutem Alkohol mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 151, 195). — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

5. **Benzylidentetrönanthohexureïd** $C_{41}H_{76}N_{12}O_6 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Diönanthotriureïd mit Bitter-

mandelöl (SCHIFF). — Gleicht dem getrockneten Fibrin. Quillt auf, wenn es mit Wasser längere Zeit in Berührung bleibt.

Thiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CSO.N(C_7H_6)_2$. *Bildung.* Aus $NH_2.CSO.NH_4$ (erhalten durch COS und Ammoniak) und Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 240). — Fast unlöslich in Wasser. Wenig beständig.

Dithiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2$ — s. S. 1640.

Benzylidendibenzimid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Bittermandelöl mit Benzamid (ROTH, *A.* 154, 76). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°. Unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in die Componenten zerlegt.

Bittermandelöl und Thio-α-Toluylsäureamid $C_{23}H_{22}N_2S_2$ (?) $= C_7H_6.(NH.CS.CH_2.C_6H_5)_2$. Oel. Giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{23}H_{22}N_2S_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 60).

Bittermandelöl und Aldehyd- und Acetonamin. **Benzylidenchloralammoniak** $C_9H_8Cl_3NO = C_6H_5.CH{:}N.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Beim Mischen äquivalenter Mengen Bittermandelöl und trockenem Chloralammoniak (R. SCHIFF, *B.* 11, 2166). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Langsamer wirken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl erzeugt sofort Bittermandelöl, Chloral und Phenylthioharnstoff.

Benzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}NO = C_6H_5.CH.N.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von 1 Thl. saurem, oxalsaurem Diacetonamin mit 2 Thln. Bittermandelöl und 12 Thln. Alkohol scheidet sich oxalsaures Benzaldiacetonamin aus. Man zerlegt das Salz durch Kalilauge und schüttelt die freie Base mit Aether aus (HEINTZ, *A.* 193, 62). $C_6H_{13}NO + C_7H_6O = C_{13}H_{17}NO + H_2O$. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61,2°. Siedet nicht unzersetzt bei 230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{17}NO.HCl$. Krystalldrusen oder Krusten. — $(C_{13}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $C_{13}H_{17}NO.HNO_3 + 2H_2O$ (?). Kleine Krystalle, nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — Oxalat $(C_{13}H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, äußerst schwer löslich in Wasser.

Verbindungen von Bittermandelöl mit Alkoholen (Acetale). Eine direkte Vereinigung von Bittermandelöl mit einem Alkohol gelang bis jetzt nur beim Glycerin. Die Verbindungen des Bittermandelöls mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ erhält man durch Wechselwirkung von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Natriumalkoholaten. $C_7H_6Cl_2 + 2CH_3O.Na = C_7H_6(OCH_3)_2 + 2NaCl$ (C. WICKE, *A.* 102, 363).

Benzylidendimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 208° (cor.). Schwerer als Wasser (WICKE).

Benzylidendiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 222° (cor.). Schwerer als Wasser (W.).

Der S. 1082 beschriebene Aethyläther des Phenylchlorcarbinols $C_6H_5.CHCl(OC_2H_5)$ kann als eine Verbindung des Bittermandelöls mit Aethylchlorid aufgefasst werden.

Benzylidenisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Flüssig. Siedep.: 292° (cor.) (W.).

Benzoglyceral $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{O}\rangle C_3H_5(OH)$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Glycerin bei 200° (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Flüssig. Siedep.: 190—200° bei 20 mm. Destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. Schwerer als Wasser. Wird durch Wasser leicht in seine Bestandtheile zerlegt.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{13}N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Fuchsin mit Bittermandelöl auf 120° (SCHIFF, *A.* 140, 110); beim Schütteln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Fuchsin mit Bittermandelöl (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Kupferglänzend. — $(C_{27}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braun.

Bittermandelölpyrogallol. Schüttelt man eine Lösung von Pyrogallol in Salzsäure mit einem Gemisch aus Bittermandelöl und sehr viel Salzsäure, so fällt ein amorpher Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus (BAEYER, *B.* 5, 280). $2C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ 2C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$. — Setzt man zu der kochenden Lösung von Bittermandelöl und Pyrogallol in viel absol. Alkohol allmählich ganz conc. Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, kühlt dann rasch ab und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisirt ein isomerer Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus. Derselbe ist in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton; er krystallisirt in schief abgeschnitten Prismen. — Erhitzt man Pyrogallol mit Bittermandelöl, so bildet sich der harzige Körper $C_{26}H_{22}O_7$ und daneben ein rothes Oxydationsprodukt $C_{26}H_{16}O_7$, das durch Reduktionsmittel in den farblosen Körper $C_{26}H_{22}O_7$ übergeführt werden kann (BAEYER, *B.* 5, 25).

Verbindungen von Bittermandelöl mit organischen Säuren. **Benzylidendiacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 230° (GEUTHER, *A.* 106, 251) oder besser auf 150° (HÜBNER, *Z.* 1867, 277). Aus Benzylidenchlorid und Silberacetat (WICKE, *A.* 102, 368; NEUHOF, *A.* 146, 323; LIMPRICHT, *A.* 139, 321). — Krystallplatten und Schwalbenschwanzkrystalle (aus Aether). Schmelzp.: 44° (HÜBNER; NEUHOF), 45—46° (PERKIN, *Z.* 1868, 172). Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 220° (NEUHOF); ein kleiner Theil zerfällt bei der Destillation in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzaldehydglycindisulfit $C_9H_{13}NSO_8 = C_7H_6O.C_2H_5NO_2.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer mit SO_2 gesättigten wässrigen Glycinlösung mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien gespalten.

Benzylidendiisovalerianat $C_{17}H_{24}O_4 = C_7H_6(C_5H_9O_2)_2$. Oelig (WICKE).

Benzylidenoxalat $C_7H_6.C_2O_4$ existirt nicht. Benzylidenchlorid wirkt sehr heftig und unter fast völliger Zerstörung der organischen Substanz auf Silberoxalat ein (WICKE). Lässt man die Reaktion unter Steinöl vor sich gehen, so bilden sich Bittermandelöl, CO und CO_2. $C_7H_6Cl_2 + Ag_2C_2O_4 = 2AgCl + C_7H_6O + CO + CO_2$ (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 253).

Benzylidendibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid und Silberbenzoat (ENGELHARDT, *J.* 1857, 471, vrgl. WICKE, *A.* 102, 370). — Krystallinisch.

Verbindung von Benzaldehyd mit m-Amidobenzoësäure: SCHIFF, *A.* 210, 120.

Benzaldehyd-m-Amidobenzoësäuredisulfit $C_{14}H_{15}NSO_8 = C_7H_6O.C_7H_7NO_2.H_2SO_3$. *Bildung.* Beim Schütteln einer mit SO_2 gesättigten, wässrigen Lösung von m-Amidobenzoësäure (SCHIFF, *A.* 210, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Componenten zerlegt.

Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von 18 Thln. Furfurol mit 20 Thln. Bittermandelöl, 60 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. Cyankalium (E. FISCHER, *B.* 13, 1339). — Krystalle. Schmelzp.: 137—139°.

Substitutionsprodukte des Bittermandelöls. **Chlorbenzaldehyde** $C_7H_5ClO = C_6H_4Cl.CHO$. 1. o-Chlorbenzaldehyd. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ (aus Salicylaldehyd und PCl_5) mit Wasser auf 170° (HENRY, *J.* 1869, 508). — Flüssig. Riecht stechend. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,29 bei 8°. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit.

2. p-Chlorbenzaldehyd. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Bleinitratlösung; beim Erhitzen von p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im Rohr (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 352). Bei der Destillation von Trichlortribenzylamin mit Bromwasser. $(C_7H_6Cl)_3N + H_2O + 2Br = C_7H_5ClO + (C_7H_6Cl)_2NH.HBr + HBr$ (BERLIN, *A.* 151, 140). Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetzten, Aethylbenzyläther (SINTENIS, *B.* 4, 699). — *Darstellung.* Man kocht (10 Thle.) p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit (14 Thln.) Bleinitrat und (100 Thln.) Wasser, im CO_2-strome (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043). — Platten. Riecht nach Bittermandelöl. Schmelzp.: 47,5° (J., W.). Siedep.: 210—213° (SINTENIS). Etwas löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, leicht löslich in Alkohol, Aether. Die Verbindung mit Natriumdisulfit ist krystallinisch und schwer löslich.

(a-)o-**Dichlorbenzaldehyd** $C_7H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CHO(CHO:Cl:Cl = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ mit Wasser auf 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 228). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 68°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Löslich in viel siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

(s-)**Trichlorbenzaldehyd** $C_7H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CHO(CHO:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 238). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Brombenzaldehyde $C_7H_5BrO = C_6H_4Br.CHO$. 1. o-Brombenzaldehyd. *Darstellung.* Durch Kochen von o-Brombenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (JACKSON, WHITE, *Am.* 3, 32), — Flüssig. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

2. m-Brombenzaldehyd. Flüssig (JACKSON, WHITE).

3. p-Brombenzaldehyd. Schmelzp.: 57° (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043).

p-**Jodbenzaldehyd** $C_7H_5JO = C_6H_4J.COH$. Schmelzp.: 73° (JACKSON, WHITE).

Nitrobenzaldehyde $C_7H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).CHO$. 1. o-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzaldehyd, beim Eintragen von Bittermandelöl in Sal-

peterschwefelsäure. Das Einwirkungsprodukt wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel mit conc. Natriumdisulfitlösung geschüttelt. o-Nitrobenzaldehyd bleibt hierbei ungelöst (RUDOLPH, *B.* 13, 310). Entsteht bei der Oxydation von Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol $C_6H_4(NO_2).CH_2(NO)$ mit Chromsäuregemisch (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 829). — *Darstellung.* Man löst o-Nitrozimmtsäureester in rauchender Salpetersäure und trägt, unter Abkühlen, überschüssiges Natriumnitrit ein. Nach mehrstündigem Stehen gießt man in Wasser, wäscht das gefällte Oel mit Wasser und destillirt es im Dampfstrome, unter zeitweiligem Neutralisiren der frei werdenden Salpetersäure mit Soda. Der meiste o-Nitrobenzaldehyd geht über, den Rest gewinnt man durch Schütteln des Destillates mit Aether (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2803). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 43,5—44,5° (G., M.); 46° (F., H.). Riecht in der Kälte nach Bittermandelöl, in der Hitze stechend. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., weniger in Wasser. Liefert mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist. Wird von conc. wässriger Natronlauge glatt zerlegt in o-Nitrobenzoësäure und o-Nitrobenzylalkohol. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat o-Nitrozimmtsäure.

Base $C_7H_5N = C_6H_4\langle{}^{N}_{CH}\rangle$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (RUDOLPH). — $C_7H_5N.HCl$. Blättchen.

Gechlorte Base $C_7H_4ClN = C_6H_3Cl\langle{}^{N}_{CH}\rangle$. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure (RUDOLPH). — Schmelzp.: 82—84°. — $C_7H_4ClN.HCl + H_2O$. Blättchen. — Mit Nitrobenzaldehyd isomer ist das Benzoylnitrit (s. S. 1093).

2. m-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Man löst 1 Vol. Bittermandelöl in einer Mischung von 5 Vol. rauchender Salpetersäure und 10 Vol. Vitriolöl bei 15° (WIDMANN, *B.* 13, 678), fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässrigem Alkohol um (BERTAGNINI, *A.* 79, 260). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58° (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Reichlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln in m-Nitrobenzoësäure übergeführt. Dieselbe Säure entsteht beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Verbindet sich mit Ammoniak zu Trinitrohydrobenzamid.

Verbindungen von Nitrobenzaldehyd mit Disulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 190). $C_7H_5(NO_2)O.(NH_4)HSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $C_7H_5(NO_2)O.NaHSO_3$. Blätter. Leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

Nitrobenzaldehydanilindisulfit. $C_7H_5(NO_2)O.(C_6H_5.NH_2.H_2SO_3)$. Platte Nadeln (SCHIFF, *A.* 195, 301).

Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}N_5O_6 = N_2(C_7H_5.NO_2)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen vom Nitrobenzaldehyd mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte (BERTAGNINI, *A.* 79, 272). — Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Scheidet sich aus letzterem in feinen Flocken ab, die aus sehr dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkohol in Nitrobenzaldehyd und Ammoniak, diese Zersetzung erfolgt augenblicklich, sobald dem Alkohol eine Spur Säure zugesetzt wird.

Trinitroamarin $C_{21}H_{15}N_5O_6$. *Bildung.* Trinitrohydrobenzamid geht beim Erhitzen auf 125—150° oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in das isomere Trinitroamarin über (BERTAGNINI). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kochendem, starken Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Die Salze sind wenig löslich; sie schmecken stark bitter. — $C_{21}H_{15}N_5O_6.HCl$. Nadeln. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kalten Alkohol.

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Anilin. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure (LAZORENKO, *J.* 1870, 760).

Nitrobenzylidennitranilin $C_{13}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und m- (?) Nitranilin (LAZORENKO). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Nitrobenzylidendiureïd $C_9H_{11}N_5O_4 + H_2O = C_6H_4(NO_2).CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Harnstofflösung mit m-Nitrobenzaldehyd (SCHIFF, *A.* 151, 194). — Kleine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 120°. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°.

3. p-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Beim Eintragen von Bittermandelöl in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Salpeter in Vitriolöl (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2802). — *Darstellung.* Man kocht mehrere Stunden

lang 10 Thle. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit 14 Thln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Thln. Wasser und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), schüttelt das Produkt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung den Aldehyd durch $NaHSO_3$ (FISCHER, GREIFF, *B.* 13, 670). — Man kocht p-Nitrophenylnitroakrylsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_2$ mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAEYER, *B.* 14, 2317; FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2577). — Lange, dünne Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 106°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationmittel: conc. Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitrobenzoësäure (O. FISCHER, *B.* 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln (schon von einer warmen Natriumdisulfitlösung) leicht verändert. Verbindet sich mit NH_3 zu Nitrohydrobenzamid; mit Anilin entsteht das Anilid $C_7H_4(NO_2).N.C_6H_5$, mit Dimethylanilin Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Additionsprodukt, das sich leicht in Wasser löst (FISCHER).

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit Anilin auf 100° (FISCHER). — Gelbliche Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Wird von verd. Säuren leicht in seine Componenten zerlegt.

Thiobenzaldehyd $C_7H_6S = C_6H_5.CHS$. 1. *α*-Modifikation (amorph). *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 38, 320; vrgl. ROCHLEDER, *A.* 37, 348). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid (CAHOURS, *J.* 1847/48, 590). — *Darstellung.* Man löst 50 g reines Bittermandelöl in 300—400 ccm absolutem Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, mit Sodalösung gewaschen, dann in Benzol (oder $CHCl_3$) gelöst und mit Alkohol (oder Aether) gefällt (KLINGER, *B.* 9, 1895). — Weifses Pulver. Erweicht bei 83—85° (KLINGER). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit viel Kupfer glatt in CuS und Stilben. $2C_7H_6S + 2Cu = 2CuS + C_{14}H_{12}$ (KL.). Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch wenig Jod oder durch Jodäthyl über in die *β*-Modifikation. — Verhalten: BÖTTINGER, *B.* 12, 1056.

2. *β*-Modifikation. *Darstellung.* Man fügt zu einer warmen, conc. Benzollösung von (36 g) *α*-Thiobenzaldehyd (1/2—1 g) in Benzol gelösten Jods. Es scheiden sich (nach 10—15 Min.) Krystalle der Verbindung $C_7H_6S.C_6H_6$ ab, die bei 135—140° das Benzol verlieren (KLINGER, *B.* 10, 1877). — Nadeln. Schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen mit viel Kupferpulver in CuS und Stilben.

3. *γ*-Modifikation (Benzylidensulfid). *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzylidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von KHS (CAHOURS, *A.* 70, 40). — *Darstellung:* BÖTTINGER, *B.* 12, 1053. — Verhalten: FLEISCHER, *A.* 140, 234; BÖTTINGER. — Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 68° (F.); 70—71° (B.). Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von Salpetersäure zu Benzoësäure und Thiobenzoësäure oxydirt. Bei der trocknen Destillation treten Stilben $C_{14}H_{12}$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Thionessal $C_{26}H_{18}S$ auf. Wird durch Acetylchlorid oder Jod nicht verändert (KLINGER, *B.* 10, 1878). Auch Blausäure, wässrige Kalilauge und conc. Salzsäure sind ohne Wirkung; beim Schmelzen mit Aetzkali werden aber Benzylmercaptan und Benzyldisulfid gebildet (B.).

p-Chlorthiobenzaldehyd $C_7H_5ClS = C_6H_4Cl.CHS$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von p-Chlorbenzaldehyd in absolutem Alkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 353). — Blass rosenrothes Pulver. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

m-Nitrothiobenzaldehyd $C_7H_5NO_2S = C_6H_4(NO_2).CHS$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* 79, 269). — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt mit Ammoniak sofort in Schwefelammonium und Trinitrohydrobenzamid.

Selenbenzaldehyd (Benzylidenselenid) $C_7H_6Se = C_6H_5.CHSe$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von Selenkalium (COLE, *B.* 8, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak, sowie ein Gemenge von Blausäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf Selenbenzaldehyd.

2. Aldehyde C_8H_8O.

1. **o-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (RAYMAN, *Bl.* 27, 498). — Flüssig. Siedep.: 200°.

Geht durch Oxydation in o-Toluylsäure über. Wird von Natriumamalgam zu Tolylcarbinol $C_8H_{10}O$ reducirt.

2. **m-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* 26, 44; vrgl. GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 233). — Flüssig. Riecht nach Bittermandelöl. Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,037 bei 0°; = 1,024 bei 22°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Geht durch Oxydation in m-Toluylsäure über.

3. **p-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Glühen von p-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). — Flüssig. Riecht pfefferartig. Siedep.: 204°. Zerfällt durch alkoholisches Kali in p-Toluylsäure und p-Tolylcarbinol. Oxydirt sich rasch an der Luft zu p-Toluylsäure.

4. **α-Toluylsäurealdehyd** $C_6H_5.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von α-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 119, 254). Beim Behandeln der Aethylbenzolverbindung $C_2H_5.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 248). Bei der Destillation von Phenyloxyakrylsäure mit verd. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 13, 304; vrgl. GLASER, *A.* 147, 100). $C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O$. Beim Erhitzen von Phenylmilchsäure mit verd. Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). $C_9H_{10}O_3 = C_8H_8O + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 205—207°; spec. Gew. = 1,085 (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 372). Siedep.: 193—194° (ÉTARD). Bleibt bei —10° flüssig. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Benzoësäure. — $C_8H_8O.NaHSO_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (R.).

Condensationsprodukt $C_{24}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). — Blättchen. Schmelzp.: 102°.

3. Hydrozimmtsäurealdehyd $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Zerlegen der Propylbenzolverbindung $C_3H_7.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Flüssig. Siedep.: 208°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung.

4. Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

1. **p-Cuminaldehyd** (Cuminol) $C_3H_7.C_6H_4.CHO$. *Vorkommen.* Neben Cymol, im Römischkümmelöle (durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70). Neben Cymol, im flüchtigen Oele des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). — *Darstellung.* Man destillirt Römischkümmelöl bis der Siedepunkt auf 190° gestiegen ist und schüttelt dann den Rückstand mit conc. Natriumdisulfitlösung. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, presst ihn aus und zerlegt ihn durch Destillation mit Sodalösung oder verd. Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 92, 67). — Flüssig. Riecht nach Kümmelöl. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,9832 bei 0°, = 0,9727 bei 13,4° (KOPP, *A.* 94, 317). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Cuminalkohol und Cuminsäure. Geht, auf geschmolzenes Aetzkali getropft, unter Wasserstoffentwickelung in Cuminsäure über. Wird durch KCy in polymeres Cuminoïn umgewandelt. Beim Einleiten von trocknem Chlor in Cuminol scheint Chlorcuminol $C_6H_3Cl(C_3H_7).CHO$ zu entstehen (GERHARDT, CAHOURS). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem Destilliren über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LUGININ, *Z.* 1867, 351). Giebt beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure Phenylpropylglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3$. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht Hydrocuminoïn $C_{20}H_{26}O_2$ und mit Sn und HCl Desoxycuminoïn.

Cuminolkalium $C_{10}H_{11}O.K$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminol mit festem Aetzkali; beim Erwärmen von Cuminol mit Kalium, wobei eine heftige Reaktion eintritt (GERHARDT, CAHOURS). — Gelatinöse Masse. Zerfällt mit Wasser sofort in Cuminol und Aetzkali. — Bei der Einwirkung von Chlorcuminyl $C_{10}H_{11}O.Cl$ auf Cuminolkalium entsteht ein schweres Oel, Cuminyl $(C_{10}H_{11}O)_2$, das oberhalb 300° unter Zersetzung siedet. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Bei gelindem Erwärmen mit wenig Kali zerfällt es in Cuminsäure und Cuminol. $(C_{10}H_{11}O)_2 + KHO = C_{10}H_{11}O_2K + C_{10}H_{12}O$. — Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Cuminolkalium entsteht wesentlich Cuminyl (CHIOZZA, *A.* 84, 102).

Cuminol und Natrium. Trägt man Natrium in eine Lösung von Cuminol in Toluol ein, so bildet sich ein Gemisch von Cuminolnatrium uud Natriumcuminalkoholat, neben einem Oele (Cuminyl $C_{20}H_{22}O_2$?). $2C_{10}H_{12}O + 2Na = C_{10}H_{11}O.Na + C_{10}H_{13}.ONa$. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Cuminol, Cuminalkohol nnd Natron (CHURCH, *A.* 128, 300). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Cuminollösung bildet sich ein indifferenter Körper $C_{16}H_{18}O_2$, der aus Alkohol in großen Nadeln krystallisirt und in

kochendem Wasser fast ganz unlöslich ist. Beim Befeuchten mit reiner Schwefelsäure giebt er eine violettblaue Farbenreaktion (CLAUS, *A.* 137, 104).

Cuminol und Alkalidisulfite (BERTAGNINI, *A.* 85, 275). $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Alkalisulfitlösungen. Löst sich in Wasser, die Lösung ist sehr unbeständig.

Hydrocuminamid $C_{30}H_{36}N_2 = N_2(C_{10}H_{12})_3$. *Bildung.* Aus Cuminol und Ammoniak (BORODIN, *B.* 6, 1253; vrgl. SIEVEKING, *A.* 106, 259). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Geht beim Erhitzen über in eine isomere **Base** $C_{30}H_{36}N_2$. Letztere entsteht auch direkt durch Erhitzen von Cuminol mit wässrigem Ammoniak auf 120—130°.

Die **Base** $C_{30}H_{36}N_2$ krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Warzen. Schmelzp.: gegen 205° (BORODIN). Fast unlöslich in Wasser, löslich in 38 Thln. kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol. Das in Wasser schwer lösliche Sulfat krystallisirt in Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Cumylendiacetamid $C_{14}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid auf 170—180° (RAAB, *B.* 8, 1150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Cuminol, NH_4Cl und Essigsäure.

Cuminol und Urethan verbinden sich, bei Gegenwart von etwas Salzsäure, zu einem krystallisirten Körper, der sich wenig in Aether, aber leicht in warmem Alkohol löst (BISCHOFF, *B.* 7, 1079).

Cumylendibenzamid $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Benzamid (RAAB, *B.* 8, 1150). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Cumylenthymoläther $C_{30}H_{38}O_2 = C_9H_{11}.CH(O.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2$ (aus Cuminol und PCl_5), Thymol und Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 43). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°.

Cumylendiacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid $C_9H_{11}.CHCl_2$ und Silberacetat (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Krystalle.

Cumylendibenzoat $C_{24}H_{22}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid und Silberbenzoat (TÜTTSCHEW, *A.* 109, 368). — Nadeln. Schmelzp.: 88°. Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrocuminol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Eintropfen von Cuminol in eine stark gekühlte Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 76). Man gießt die Lösung in Schnee, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmer Sodalösung und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WIDMANN, *B.* 15, 167). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 54°. Verbindet sich mit Natratriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Nitrocuminsäure oxydirt.

2. **Isocuminaldehyd.** *Bildung.* Entsteht, neben Terecuminaldehyd, beim Zerlegen der Cymolverbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Terpentinölcymol) mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 259). Man bindet die beiden Aldehyde an $NaHSO_3$ und krystallisirt die Doppelsalze wiederholt aus Alkohol um; das Salz des Isocuminaldehyds ist darin weniger löslich. — Gleicht im Ansehen und Geruch ganz dem Campher. Schmelzp.: 80; Siedep.: 220°. Oxydirt sich an der Luft zu Isocuminsäure, die bei 51° schmilzt und in glänzenden Nadeln krystallisirt.

3. **Terecuminaldehyd.** *Bildung.* Siehe Isocuminaldehyd. — Flüssig; erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 219—220°. Oxydirt sich sehr langsam an der Luft und liefert dabei bei 128—129° schmelzende Terecuminsäure, die von schmelzendem Kali zu p-Toluylsäure oxydirt wird.

4. **Aldehyd** $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung des Diäthylbenzols $C_6H_4(C_2H_5)_2.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 255). — Flüssig. Riecht nach Cuminaldehyd. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 220°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

CLXXXVIII. Aldehyd $C_nH_{2n-10}O$.

Zimmtaldehyd (Zimmtöl) $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CHO$. *Vorkommen.* Im Zimmtöl oder Cassiaöl, neben einem Kohlenwasserstoff. Das sogen. „Zimmtblätteröl" (durch Destillation der Blätter von Cinnamomum Ceylanicum von Ceylon) enthält keinen Zimmtaldehyd, sondern ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und Eugenol (?) (STENHOUSE, *A.* 95, 103). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Styron mit Platinmohr (STRECKER, *A.* 93, 370). Beim Glühen

von zimmtsaurem mit ameisensaurem Calcium (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Sättigen eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäuregas und Erhitzen (CHIOZZA, *A.* 97, 350). $C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O + H_2O$. Entsteht in kleiner Menge bei der Verdauung von Fibrin durch Pankeras (OSSIKOVSZKY, *B.* 13, 326). — *Darstellung.* Aus Zimmt. a) Echtes Zimmtöl (Oleum cinnamomi acuti) wird durch Destillation des von der verkorkenden Rinde befreiten Bastes von Cinnamomum Zeylanicum *Breyn* (Ceylon, Borneo, Südamerika u. s. w.) mit Salzwasser bereitet. Der Ceylonzimmt hält etwa 1% Oel. — b) Zimmtcassienöl wird aus Cinnamomum Cassia *Blume* (südliches China, Cochinchina...) bereitet.

Aus dem Cassiaöl isolirte ROCHLEDER (*J.* 1850, 509) ein in Blättern krystallisirendes Stearopten $C_{28}H_{30}O_5$ (?), das durch conc. Salpetersäure in Nitrobenzoësäure überzugehen scheint. Beim Kochen mit Natriumdisulfit zerfällt das Stearopten in eine Säure $C_{21}H_{22}O_5$ (?) und einen Körper $C_{14}H_{16}O$ (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 590).

c) Als Holzcassia (cassia lignea) wird zuweilen eine gute Zimmtcassia bezeichnet, an anderen Orten aber eine sehr geringe Sorte Malabarzimmt.

Reinigung des Zimmtöles. Man schüttelt das Oel mit 3—4 Vol. einer conc. Lösung von Kaliumdisulfit, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* 85, 271). — Man schüttelt Zimmtöl mit conc. Salpetersäure, filtrirt nach einigen Stunden die Krystalle ab und zerlegt sie durch Wasser (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 65). — Verhalten des Zimmtaldehyds: DUMAS, PELIGOT.

Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwerer als Wasser. Geht bei der Oxydation zunächst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Bei anhaltendem Behandeln mit Chlorgas, schliefslich in der Wärme, entsteht Tetrachlorzimmtöl $C_9H_4Cl_4O$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sich nicht mit Ammoniak verbindet. Bei der Einwirkung starker Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) auf Zimmtöl entstehen verschiedene Harze (MULDER, *A.* 34, 157).

Additionsprodukte des Zimmtöls. $C_9H_8O.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Zimmtöl (DUMAS, PELIGOT). Wirkt die Salzsäure in der Wärme ein, so entstehen zwei Harze $C_{14}H_{12}O$ und $C_{20}H_{16}O$ (MULDER, *A.* 34, 158). — $(C_9H_8O)_6.KJ.3J$(?). Metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 22,5°. Löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt (APJOHN, *A.* 28, 314).

$C_9H_8O_2.HNO_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Zimmtöl mit starker Salpetersäure (DUMAS, PELIGOT). — Scheidet sich bei rascher Bildung in Blättchen, bei langsamer in schiefen, rhombischen Prismen ab. Löst sich in Alkohol und Aether (MULDER, *A.* 34, 167). Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

$C_9H_8O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (BERTAGNINI, *A.* 87, 275). Entwickelt beim Glühen mit Kalkhydrat Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$ (GÖSSMANN, *A.* 100, 57). — $C_9H_8O.NaHSO_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol) (BERTAGNINI). — $C_9H_8O.KHSO_3$. Schuppen (aus Alkohol). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in conc. Kaliumdisulfitlösung (B.).

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5.C_3H_3)_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Zimmtöl (LAURENT, *J. pr.* 27, 309; vrgl. DUMAS, PELIGOT; MULDER). — Gerade Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali.

Harze aus Zimmtöl und NH_3: MULDER.

Cinnamolurethan $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_9H_8(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Aethylurethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1079). — Aeufserst feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—143°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Säuren, in seine Bestandtheile zerlegt.

Harze gebildet bei der Oxydation von Zimmtöl an der Luft: MULDER, *A.* 34, 149.

CLXXXIX. Aldehyd $C_nH_{2n-14}O$.

β-Naphtaldehyd $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β-naphtoësaurem Calcium (BATTERSHALL, *A.* 168, 116). — Dünne Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 59,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen.

Hydronaphtamid $C_{33}H_{24}N_2 = N_2(C_{10}H_7.CH)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak (BATTERSHALL). — Warzen. Schmelzp.: 146—150°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch bei längerem Kochen mit Alkohol in NH_3 und Naphtaldehyd.

CXC. Aldehyd $C_nH_{2n-16}O$.

Diphenylessigsäurealdehyd $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.CHO$. *Bildung.* Entsteht, neben den isomeren Anhydriden (s. Hydrobenzoïn S. 1390), durch $^1/_2$ stündiges Kochen von 1 Thl. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20 %). $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. — Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). — Dünnflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silberoxyd — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure.

Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether Krystalle gefällt und die ätherische Lösung hält nun einen natronfreien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schmilzt, je nachdem der angewandte Diphenylessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoïn oder aus Hydrobenzoïn bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylessigaldehyd kleine Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 167—168° (aus Isohydrobenzoïn dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoïn dargestellt) schmelzen. Es sind dies offenbar Condensationsprodukte und zwar ist der bei 212—214° schmelzende Körper sauerstoffreicher als der niedriger schmelzende. Beide Körper geben bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper liefert mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat, das bei 125—130° schmilzt.

Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff.

CXCI. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der correspondirenden Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):

$$\underset{\text{Saligenin.}}{OH.C_6H_4.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{OH.C_6H_4.CHO} + H_2O$$

Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824).

$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 4NaOH = NaO.C_6H_4.CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Die Reaktion schließt sich ganz der analogen Bildung von Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus Phenolen, Chlorkohlenstoff und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolgt auch bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- und p-Stelle (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allgemeinen, aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine Stelle bereits besetzt ist (wie im p-Kresol $C_6H_3(OH)H_2.CH_3$) resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d. h. sie verbinden sich mit Alkalidisulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von Natriumamalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass namentlich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydationsmitteln langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die o-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den p-Oxyaldehyden durch ihre größere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die o-Oxyaldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die p-Oxyaldehyde nicht. Die o-Oxyaldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färben sich mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die p-Oxyaldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht und farblos in Ammoniak (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ verbinden

sich mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Säureanhydriden oder Alkyljodüren wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Säure- oder Alkoholradikale vertreten.

$C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. $CH_3O.C_6H_4.CHO$.

Die Säurederivate werden durch Alkalien leicht verseift. Von großer Beständigkeit sind aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen mit Säuren (HCl) aus. Im Gesammtverhalten schließen sich die Alkylderivate den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in Berührung, in ein Condensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak nach dem gleichen Schema $(3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O)$ und das entstehende Produkt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$ über. Während p-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist p-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

1. Aldehyde $C_7H_6O_2 = OH.C_6H_4.CHO$.

1. **o-Oxybenzaldehyd** (Salicylaldehyd, salicylige Säure). *Vorkommen.* Im Spiraeaöl (aus den Blüthen von Spiraea ulmaria) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzel. Jahresb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahresb.* 20, 355); im Kraute verschiedener Spiraeaarten (Sp. digitata, Sp. lobata..) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und den Stengeln von Crepis foetida (WICKE, *A.* 91, 374). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Saligenin $HO.C_6H_4.CH_2(OH)$ oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Entsteht, neben vielen anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoëaldehyd, beim Versetzen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man übergießt in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die Reaktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, bis noch Oeltropfen übergehen, wobei man durch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Concentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, 193). Die wässrige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine neue Menge Salicylaldehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker und etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die Destillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfurol* verunreinigt und die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 115). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarrt bei —20° zu großen Krystallen. Siedep.: 196,5°; spec. Gew. = 1,1731 bei 13,5° (PIRIA). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 128, 179). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit Basen und Alkalidisulfiten. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen, unter Wasseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-o-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken substituirend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Condensationsprodukte. Die Einführung von Säureradikalen gelingt nur durch Anwendung von Säureanhydriden. Mit PCl_5 entsteht zunächst das Aldehydchlorid $OH.C_6H_4.CHCl_2$ (s. o-Kresol $OH.C_6H_4.CH_3$) und dann das Toluolderivat $C_6H_4Cl.CH.Cl_2$ (HENRY, *B.* 2, 135). PBr_5 erzeugt nur Bromsalicylaldehyd.

Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweiße Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Versetzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (F.). Wird nach einiger Zeit körnig. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupferacetat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird durch Säuren, Alkalien und auch schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_6O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Un-

CXC. Aldehyd $C_nH_{2n-16}O$.

Diphenylessigsäurealdehyd $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.CHO$. *Bildung.* Entsteht, neben den isomeren Anhydriden (s. Hydrobenzoïn S. 1390), durch $^1/_2$ stündiges Kochen von 1 Thl. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20 %). $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. — Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). — Dünnflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silberoxyd — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure.

Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether Krystalle gefällt und die ätherische Lösung hält nun einen natronfreien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schmilzt, je nachdem der angewandte Diphenylessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoïn oder aus Hydrobenzoïn bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylessigaldehyd kleine Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 167—168° (aus Isohydrobenzoïn dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoïn dargestellt) schmelzen. Es sind dies offenbar Condensationsprodukte und zwar ist der bei 212—214° schmelzende Körper sauerstoffreicher als der niedriger schmelzende. Beide Körper geben bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper liefert mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat, das bei 125—130° schmilzt.

Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff.

CXCI. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der correspondirenden Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):

$$OH.C_6H_4.CH_2.OH + O = OH.C_6H_4.CHO + H_2O$$

Saligenin. Salicylaldehyd.

Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824).

$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 4NaOH = NaO.C_6H_4.CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Die Reaktion schliefst sich ganz der analogen Bildung von Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus Phenolen, Chlorkohlenstoff und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolgt auch bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- und p-Stelle (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allgemeinen, aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine Stelle bereits besetzt ist (wie im p-Kresol $C_6H_3(OH)H_2.CH_3$) resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d. h. sie verbinden sich mit Alkalidisulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von Natriumamalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass namentlich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydationsmitteln langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die o-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den p-Oxyaldehyden durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die o-Oxyaldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die p-Oxyaldehyde nicht. Die o-Oxyaldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färben sich mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die p-Oxyaldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht und farblos in Ammoniak (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ verbinden

sich mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Säureanhydriden oder Alkyljodüren wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Säure- oder Alkoholradikale vertreten.

$C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. $CH_3O.C_6H_4.CHO$.

Die Säurederivate werden durch Alkalien leicht verseift. Von grofser Beständigkeit sind aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen mit Säuren (HCl) aus. Im Gesammtverhalten schliefsen sich die Alkylderivate den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in Berührung, in ein Condensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak nach dem gleichen Schema $(3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O)$ und das entstehende Produkt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$ über. Während p-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist p-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

1. Aldehyde $C_7H_6O_2 = OH.C_6H_4.CHO$.

1. **o-Oxybenzaldehyd** (Salicylaldehyd, salicylige Säure). *Vorkommen.* Im Spiraeaöl (aus den Blüthen von Spiraea ulmaria) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzel. Jahresb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahresb.* 20, 355); im Kraute verschiedener Spiraeaarten (Sp. digitata, Sp. lobata..) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und den Stengeln von Crepis foetida (WICKE, *A.* 91, 374). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Saligenin $HO.C_6H_4.CH_2(OH)$ oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Entsteht, neben vielen anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoëaldehyd, beim Versetzen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man übergiefst in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die Reaktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, bis noch Oeltropfen übergehen, wobei man durch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Concentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, 193). Die wässrige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine neue Menge Salicylaldehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker und etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die Destillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfurol* verunreinigt und die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 115). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarrt bei —20° zu grofsen Krystallen. Siedep.: 196,5°; spec. Gew. = 1,1731 bei 13,5° (PIRIA). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 128, 179). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit Basen und Alkalidisulfiten. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen, unter Wasseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-o-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken substituirend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Condensationsprodukte. Die Einführung von Säureradikalen gelingt nur durch Anwendung von Säureanhydriden. Mit PCl_5 entsteht zunächst das Aldehydchlorid $OH.C_6H_4.CHCl_2$ (s. o-Kresol $OH.C_6H_4.CH_3$) und dann das Toluolderivat $C_6H_4Cl.CH.Cl_2$ (HENRY, *B.* 2, 135). PBr_5 erzeugt nur Bromsalicylaldehyd.

Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2 + {}^1/_2H_2O$. Feine Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweifse Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Versetzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (F.). Wird nach einiger Zeit körnig. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupferacetat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird durch Säuren, Alkalien und auch schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = C_7H_6O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Un-

löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem. Wird von kalter, wässriger Kalilauge nicht angegriffen.

Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Methyljodid und Holzgeist auf 140° (PERKIN, *A.* 145, 302). — Flüssig. Siedep.: 238°. Besitzt einen sehr schwachen Geruch. Schwerer als Wasser und darin nicht löslich. — Die Verbindung mit Kaliumdisulfit krystallisirt gut, löst sich leicht in kaltem Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_8O_2.(C_2H_3O)_2O$. *Darstellung.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Essigsäureanhydrid bei 150° (PERKIN, *A.* 146, 372). — Prismen. Schmelzp.: 75°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von salicyläthyläthersaurem Calcium $(C_2H_5O.C_6H_4.CO_2)_2Ca$ mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* 10, 8). — Flüssig. Siedep.: 247—249°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether (PERKIN, *A.* 145, 306). — $C_9H_{10}O_2.NaHSO_3 + xH_2O$. Prismen (aus Wasser).

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2.(C_2H_3O)_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Wird von Kalilauge, in der Kälte, nicht angegriffen (P.).

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. Flache, schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in siedendem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (PERKIN, *A.* 148, 24).

Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man übergießt das in Aether suspendirte, trockne Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Essigsäureanhydrid und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen (PERKIN, *A.* 148, 203). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 253°. Sehr leicht löslich in Aether, äußerst leicht löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali rasch in seine Componenten zerlegt. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_7H_5O + (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN); durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 53). — Feine Nadeln (aus Alkohol); vierseitige, schiefe Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100—101°. Zerfällt bei der Destillation in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid. Löslich in Aether und Benzol; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Wird von mäßig starker Kalilauge in Essigsäure und in Salicylaldehydacetat $C_7H_6O_2.C_4H_6O_3$ zerlegt.

Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = C_4H_7O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus salcyligsaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 82). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von starker Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°, Salicylaldehydacetat $C_7H_6O_2.C_4H_6O_3$.

Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus dem trockenen Salze $C_7H_5O_2.Na$ und Benzoylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 297). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich; sehr löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Durch Behandeln von freiem Salicylaldehyd mit Säurechloriden sollen nach CAHOURS (*A.* 108, 312) Säurederivate des Salicylaldehyds entstehen. Augenscheinlich werden aber in dieser Reaktion nur Condensationsprodukte des Salicylaldehyds (s. d.) gebildet.

Chlorsalicylaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 169; LÖWIG, *Berz. Jahrb.* 20, 311). — Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 196). — $Ba(C_7H_4ClO_2)_2$. Gelbes Krystallpulver.

Dichlorsalicylaldehyd $C_7H_4Cl_2O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *Bildung.* Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorwasser auf Salicylaldehyd (LÖWIG). — Dickes, rothes Oel. Giebt mit Baryt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung.

Bromsalicylaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Salicylaldehyd mit Brom (PIRIA, *A.* 30, 171; LÖWIG, *P.* 46, 57; HEERLEIN, *Berz. Jahrb.* 25, 484). Bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylaldehyd (HENRY, *B.* 2, 275). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99° (HENRY). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI).

Methyläther $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Salicylaldehydmethyläther mit Brom (PERKIN, *A.* 145, 304). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem.

Aethyläther $C_9H_9BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Brom (PERKIN). — Flache, schiefe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Dibromsalicylaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (HEERLEIN, *Berzl. Jahrb.* 25, 486). — Hellgelbliche, lange, quadratische Prismen. Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether weniger löslich als Monobromsalicylaldehyd.

Nitrosalicylaldehyde $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Salicylaldehyd mit 3 Thln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, entstehen zwei Nitroaldehyde, welche man durch Krystallisiren ihrer Baryumsalze trennt. Erst krystallisirt das Salz des α-Nitroaldehydes (MAZZARA, *J.* 1876, 488; vrgl. LÖWIG, *Berz. Jahrb.* 20, 314; BRIGEL, *A.* 135, 169.

α-Nitroaldehyd. Kleine gelbe Prismen. Schmelzp.: 105—107°. — $Ba(C_7H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Gelbrothe Prismen.

β-Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 123—125°. — $Ba(C_7H_4NO_4)_2 + 6H_2O$. Gelbe Prismen.

Verbindungen von Nitrosalicylaldehyd mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 196.

Hydrazosalicylaldehyd $C_{14}H_{12}N_2O_4 = (OH.C_6H_3N.CHO)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosalicylaldehyd mit Natriumamalgam (BRIGEL, *A.* 135, 169). — Feines, rothbraunes, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Ammoniak. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt.

Salicylaldehyd und Ammoniak. Salicylaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas unter Bildung von $C_7H_6O_2.NH_3$. Die Masse schmilzt bei 30°, erstarrt wieder bei 100° und ist dann in Hydrosalicylamid übergegangen (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Hydrasalicylamid (Salicylimid) $C_{21}H_{18}N_2O_3 = (OH.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von (1 Thl.) Salicylaldehyd mit (3—4 Vol.) Alkohol und (1 Thl.) wässrigem Ammoniak (ETTLING, *A.* 35, 261). — Hochgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Thln. heißem Alkohol. Schmelzp.: 300°. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen, zerfällt aber beim Erwärmen mit conc. Säuren oder starker Kalilauge in NH_3 und Salicylaldehyd. Das trockne Hydrosalicylamid absorbirt 3 Mol. Salzsäuregas; die entstandene Verbindung zerfällt an feuchter Luft in Salicylaldehyd und NH_4Cl (BODE, *J.* 1857, 318). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hochgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{21}H_{18}N_2SO_2$, die sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst. Säuren entwickeln daraus H_2S (BODE). Hydrosalicylimid verbindet sich mit Basen. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosalicylamid werden durch Bleizucker gelbe Flocken gefällt (ETTLING). — $\overset{III}{Fe}.C_{21}H_{15}N_2O_3.NH_3$. *Bildung.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol mit Eisenchlorid, dem vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind. — Gelbrother Niederschlag; wird durch sehr verdünnte Säuren, in der Kälte, nicht angegriffen, beim Erwärmen wird aber Salicylaldehyd abgeschieden (E.). — $Cu_3(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2.2NH_3$. *Bildung.* Durch Fällen von Hydrosalicylamid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat. — Dunkelgrüne, stark glänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich unzersetzt in verd. HCl und wird daraus durch Alkalien gefällt. Wird von verdünnter Kalilauge, selbst bei Siedehitze, nur langsam zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in CuO, NH_3 und Salicylaldehyd.

Trichlorhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3 = (OH.C_6H_3Cl.CH)_3N_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsalicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 173). — Kleine gelbe Schuppen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Chlorsalicylaldehyd.

Tribromhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus Bromsalicylaldehyd und NH_3 (PIRIA). — Gleicht vollkommen dem Trichlorsalicylamid.

Hydrosalicylamidtriäthyläther $C_{27}H_{30}N_2O_3 = (C_2H_5O.C_6H_4.CH)_3.N_2$. *Bildung.* Bei 10—12-stündigem Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *A.* 145, 308). — Kleine, schiefe Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter Kalilauge. Geht beim Erhitzen auf 160—165° über in das isomere

Aethylsalidin $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Amorph. Das salzsaure Salz ist amorph, leicht löslich

in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{27}H_{30}N_2O_8.HCl)_2.PtCl_4$. Blassorangefarbenes, schwach krystallinisches Pulver.

Isoamylamin wirkt sehr lebhaft auf Salicylaldehyd ein. — Mit Kupfersalicylür $Cu(O.C_6H_4.CHO)_2$ verbindet es sich sehr heftig zu **Kupfersalhydramylid** $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_5H_{11})_2$, einem gelbgrünen Krystallpulver (SCHIFF, *A.* 150, 197).

Salhydranilid $C_{13}H_{11}NO = (OH.C_6H_4.CH)N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHISCHKOW, *A.* 104, 373). — Hellgelbe Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. SCHIFF (*A.* 150, 194) erhielt diesen Körper nur als röthliches oder braungelbes, dickes Oel. Indifferent. Wird von Säuren in Anilin und Salicylaldehyd gespalten.

Kupfersalhydranilid $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Kupfersalicylür $(C_7H_5O_2)_2Cu$ mit Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 197). — Olivengrünes, unlösliches Krystallpulver. Wird von verdünnten Säuren in CuO und Salhydranilid zerlegt.

Salhydranilid verbindet sich mit Blausäure zu $C_{13}H_{11}NO.HCN$. Die **Verbindung** bildet Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen (HAARMANN, *B.* 6, 339).

Salhydranilidäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Dickes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent.

Bromsalhydranilid $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Bromsalicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol).

Salhydronitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitranilin (HAARMANN). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 115°.

Salhydräthylanilid $C_{23}H_{26}N_2O = OH.C_6H_4.CH\left(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und Aethylanilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Braungelbes Oel.

Salhydräthylanilidäthyläther $C_{25}H_{30}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH\left(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Aethylanilin (SCHIFF). — Dickes Oel, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salhydrotoluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und p-Toluidin (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen den Körper in der Kälte und zerlegen ihn in der Hitze. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Salicylaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 199). 1. **Salicyldiureïd** $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O = OH.C_6H_4.CH(N_2H_3.CO)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Harnstofflösung mit Salicylaldehyd. — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Compenenten. — $Cu(C_9H_{11}N_4O_3)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung des Diureïds mit Kupferacetat. — Grüner, krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure in Harnstoff, CuO und Salicylaldehyd zerlegt.

Salicyldiureïdäthyläther $C_{11}H_{16}N_4O_3 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CO.N_2H_3)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Harnstoff (in conc. wässriger Lösung). — Kleine, atlasglänzende Krystalle. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Metallacetaten keine Fällung.

2. **Disalicyltriureïd** $C_{17}H_{20}N_6O_5 = (OH.C_6H_4.CH)_2(N_2H_3.CO)_3$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_{17}H_{19}N_6O_5$.

Salicylaldehyd und Blausäure. **Cyanosalicyl** $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(CN).CHO$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Lösung von Kaliumsalicylür $C_7H_5O_2.K$ in absolutem Alkohol (CAHOURS, *A.* 108, 318). — Gelbliche Schuppen. Löslich in Alkohol. Sehr schwache Base.

Beim Behandeln von Kupfersalicylür mit einer conc. wässrigen Lösung von Chlorcyan beobachtete SCHIFF (*A.* 150, 199) die Bildung von Salicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl + 2H_2O = 2C_7H_6O_2 + CuCl_2 + 2CNOH$. Wurde Chlorcyan über Kupfersalicylür bei 100—120° geleitet, so entstand Chlorsalicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl = 2C_7H_5ClO_2 + Cu(CN)_2$ (SCHIFF).

Gelbes Hydrocyansalid $C_{22}H_{18}N_2O_3$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure. $C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{18}N_2O_3 + NH_4Cl$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 170). — Orangegelbe, sehr feine Nadeln (aus Al-

kohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr beständig. Löst sich in Kalilauge und entwickelt, beim Kochen damit, Ammoniak. Wird von Barytwasser und Salzsäure, selbst bei hoher Temperatur, nicht angegriffen.

Braunes Hydrocyansalid $C_{21}H_{18}N_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von gelbem Hydrocyansalid mit Alkohol (BEILSTEIN, REINECKE). — Lange, stark glänzende, braune Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich als die gelbe Modifikation. Sehr beständig.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, *B.* 6, 341). $3C_7H_6O_2 + NH_3 + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{29}H_{21}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von trocknem Cyanammonium mit den Dämpfen von Salicylaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur. $4C_7H_6O_2 + 2NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5H_2O$ (HAARMANN). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien in NH_3, HCN und Salicylaldehyd.

Verbindung gebildet aus Salicylaldehyd, p-Nitranilin und Blausäure: HAARMANN.

Bromthiosalicylaldehyd $C_7H_5BrOS = OH.C_6H_3Br.CHS$ und **Dibromthiosalicylaldehyd** $C_7H_4Br_2OS.H_2S$ entstehen, wenn man Brom- oder Dibromsalicylaldehyd in Alkohol löst, die Lösung mit NH_3 sättigt und dann H_2S einleitet (HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 25, 487). — Beide Körper sind amorph und lösen sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Salicylaldehyd und Amidosäuren. 1. **o-Oxybenzylen-m-Amidobenzoësäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-amidobenzoësaurem Helicin mit Emulsinlösung bei 40—45°. Wird leichter erhalten durch Versetzen einer 60° warmen, 5—8 procentigen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit einer warmen, wässrigen Salicylaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 210, 114). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 190°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

2. **o-Oxybenzylenamidosalicylsäure** $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen äquivalenter Mengen salzsaurer Amidosalicylsäure (1, 2, 5) mit Salicylaldehyd und (1 Mol.) Natronlauge (SCHIFF). — Nadeln, die sich beim Trocknen chromgelb färben. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol.

Condensationsprodukte des Salicylaldehyds. 1. **Disalicylaldehyd** (Parasalicyl) $C_{14}H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kupfersalicylür $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (ETTLING, *A.* 53, 77). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 78, 228), Acetylchlorid oder Succinylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 299), PCl_3 (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 42) auf Salicylaldehyd. $2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (Z.), 130° (P.). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Acetylchlorid bei 130° angegriffen (PERKIN).

2. **α-Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Hatte sich, neben sehr wenig β-Salylsäure, gebildet bei 12jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser. $2C_7H_6O_2 + H_2O = C_{14}H_{14}O_5$ (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 164). Der Aldehyd wurde in Natron gelöst, durch CO_2 der unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Aether entfernt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Salz durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallisiren der gefällten Säure schied sich zunächst α-Salylsäure ab. — Kleine vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in äufserst feinen Nadeln.

3. **β-Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_8$. *Bildung.* Beim Schütteln von altem Salicylaldehyd (der 12 Jahre unter Wasser gestanden hatte) mit 3procentigem Natriumamalgam. (Frisch bereiteter Salicylaldehyd giebt mit Natriumamalgam nur Saligenin.) $3C_7H_6O_2 + 2H_2O = C_{21}H_{22}O_8$ (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 160). Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit CO_2 gesättigt und durch Aether das gebildete Saligenin ausgezogen. — Bildet, bei langsamem Anschiefsen, breitstrahlige Krystallbüschel. Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die heifs gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten stark milchig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Ag_3.C_{21}H_{19}O_8$. Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser und daraus in kleinen Krystallwarzen anschiefsend.

Farbstoff aus Salicylaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* 9, 801; 11, 1436.

2. m-**Oxybenzaldehyd.** *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* 14, 969). — Krystallisirt. Siedep.: 240°. Sehr zersetzlich.

3. p-**Oxybenzaldehyd.** *Bildung.* Entsteht, neben Salicylaldehyd, beim Erwärmen von Phenol mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man gießt allmählich 30 Thle. Chloroform in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 20 Thln. Phenol in 60 Thln. NaOH und 120 Thln. Wasser, kocht schließlich 1/2 Stunde lang und destillirt das freie Chloroform ab. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 stark an und destillirt Phenol und Salicylaldehyd ab. Den Rückstand filtrirt man heiß vom Harz ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (R., T.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether (BÜCKING, *B.* 9, 528). Wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfitlösung entzogen, bildet aber mit $NaHSO_3$ keine schwer lösliche Doppelverbindung. Sublimirt unzersetzt. Riecht aromatisch. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Flüssige Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber leicht p-Oxybenzoësäure gebildet. Verbindet sich mit Basen. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-p-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$.

Hydro-p-Oxybenzoïn $C_{14}H_{14}O_4$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd, gemischt mit mehr als 10 Thln. Wasser, mit Natriumamalgam. (Bei Anwendung von 10 Thln. Wasser erhält man nur p-Oxybenzylalkohol $OH.C_6H_4.CH_2.OH$) (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Man zerlegt das Natriumsalz durch HCl. $2C_7H_6O_2 + H_2 = C_{14}H_{14}O_4$. — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und gar nicht in Aether.

Methyläther (Anisaldehyd) $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Anethol (Anisöl) (CAHOURS, *A.* 56, 307) oder von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Beim Glühen von anissaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — *Darstellung.* Man gießt 1 Thl. Anisöl in ein kaltes Gemisch von 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. Vitriolöl und 8—8,5 Thln. Wasser und schüttelt. Tritt keine Erwärmung mehr ein, so giebt man die Hälfte des Volumens Wasser hinzu und destillirt, indem man stets so viel neues Wasser zufließen lässt, als überdestillirt. Das Destillat wird einige Male rektificirt und der rohe Aldehyd für sich aufgefangen. Man schüttelt ihn mit conc. Natriumdisulfitlösung, presst die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit starkem Alkohol und zerlegt sie mit Sodalösung (ROSSEL, *A.* 151, 28). — Flüssig. Siedep.: 247—248° bei 733,5 mm; spec. Gew. = 1,1228 bei 18° (ROSSEL). Riecht aromatisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Anisalkohol und Anissäure. Wird durch Cyankalium in Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$ umgewandelt. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen in derselben Weise wie Bittermandelöl. Wird von Natriumamalgam in Hydranisoïn und Isohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ umgewandelt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht $C_{16}H_{16}O_3$. Zerfällt bei Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 190—200° in CH_3Cl und p-Oxybenzaldehyd (BÜCKING, *B.* 9, 528). — Verhalten gegen PCl_5: CAHOURS, *A.* 70, 48.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 286. — $C_8H_8O_2.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten, gesättigten Lösung von $NaHSO_3$. Löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht zersetzt.

Anisaldehydhydrocyanid $C_8H_8O_2.HCN$ — s. Nitril der p-Oxymandelsäure.

Reduktionsprodukte des Anisaldehydes. 1. **Hydranisoïn** $C_{16}H_{18}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Isohydranisoïn, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Natriumamalgam und etwas Wasser. Aether nimmt aus dem Reduktionsprodukt nur das Isohydranisoïn auf. $2C_8H_8O_2 + H_2 = C_{16}H_{18}O_4$. Lässt man, bei der Reaktion, das Wasser fort, so entsteht überwiegend Hydranisoïn (ROSSEL, *A.* 151, 36; SAMOSADSKY, *Z.* 1867, 678; 1868, 643). — Sehr dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 168° (R.); 172° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser oder Aether, etwas löslich in beiden bei Siedehitze. Wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heißem. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch Anisaldehyd und Anissäure. Zerfällt bei der Destillation unter Abscheidung

von Anisaldehyd. Beim Behandeln mit PCl_5 wird Chloranisyl $C_8H_7O_2.Cl$ gebildet (S.). Wandelt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure um in

Desoxyanisoïn $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_2O$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch Anisaldehyd und Anissäure (Rossel).

2. **Isohydranisoïn** $C_{16}H_{18}O_4$. *Bildung.* Siehe Hydranisoïn. — Kleine Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110° (R.); 125° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. In siedendem Wasser löslicher als Hydranisoïn. Verhält sich gegen Chromsäuregemisch und beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wie Hydranisoïn.

3. **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Anisalkohol und einem Harz, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure. Bildet sich auf dieselbe Weise aus Hydranisoïn. $2C_8H_8O_2 - O = C_{16}H_{16}O_3$ (Samosadsky, *Z.* 1868, 644). — Krystallinisch. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in Alkohol.

Anishumin $C_{18}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° (Rossel, *A.* 151, 47). — Schwarze Masse mit glänzend muscheligem Bruch. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, NH_3 und Natron.

Acetyl-p-Oxybenzaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man lässt 3 Thle. des Kaliumsalzes $KO.C_6H_4.CHO$ mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden in der Kälte stehen (Tiemann, Herzfeld, *B.* 10, 64). Aus p-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 180° (Barbier, *Bl.* 33, 54). — Flüssig. Siedep.: 264—265° (T., H). Erstarrt nicht bei 21°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung. Wird durch Kalilauge leicht in Essigsäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_9H_8O_3.C_4H_6O_3$. *Bildung.* Bei 3—4stündigen gelindem Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (Tiemann, Herzfeld). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

Substitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds (Herzfeld, *B.* 10, 2196).

Chloroxybenzaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen p-Oxybenzaldehyd, unter Abkühlen. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Absorbirt zwei Moleküle Ammoniakgas unter Bildung einer krystallisirten Verbindung, die von Säuren und Alkalien in NH_3 und Chloroxybenzaldehyd zerlegt wird.

Bromoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Bildet mit $NaHSO_3$ eine leicht lösliche Verbindung. Verbindet sich mit Basen. Das Natriumsalz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther (Bromanisaldehyd) $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und Brom (Cahours, *A.* 56, 308). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Destillirt unzersetzt.

Jodoxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = OH.C_6H_3J.CHO$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 2 Thln. Jod, 20 Thln. Alkohol und 60 Thln. Wasser. — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Schmelzen mit wässrigem Kali in Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ über.

Nitrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Darstellung.* Man erwärmt p-Oxybenzaldehyd mit 1,5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), welche mit der fünffachen Wassermenge verdünnt ist (Mazzara, *J.* 1877, 617). — Man mischt 3 Thle. Oxybenzaldehyd mit 20 Thln. Vitriolöl und setzt tropfenweise conc. Salpetersäure hinzu (Herzfeld, *B.* 10, 1269). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140,5°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser; wenig löslich in Aether, $CHCl_3$. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $Ag.C_7H_4NO_4$. Gelber Niederschlag.

p-Oxybenzaldehyd und Basen. p-Oxybenzaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas. Die **Verbindung** $C_7H_6O_2.NH_3$ verliert beim Verdampfen alles Ammoniak (Herzfeld, *B.* 10, 1270).

Anilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 3 Thln. Anilin und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (Herzfeld, *B.* 10, 1271). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

p-Toluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und p-Toluidin (HERZFELD, *B.* 10, 2196). — Orangefarbene, quadratische Blättchen (aus Alkohol), Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in p-Toluidin und p-Oxybenzaldehyd zerlegt.

Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Anisaldehyd mit conc. wässrigem Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 309). — Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Aether und in conc. Salzsäure. Schmelzp.: 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128).

Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von Anishydramid auf 165—170° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). — Prismen. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, löslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt bitter. — $C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Wenig löslich in Alkohol.

Anishydranilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* 150, 195).

Anisaldehyd und Acetamid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit (2 Mol.) Acetamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 80). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heißem Wasser. Wird von Salzsäure, aber nicht durch Alkalien zerlegt.

Anisaldehyd und Urethan $C_{14}H_{20}N_2O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1080). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heißem, wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in conc. Säuren, zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Anisaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 198). 1. **Anisodiureïd** $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_8O(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Bei längerem Stehen einer mit Anisaldehyd und wenig Essigsäure versetzten wässrigen Harnstofflösung. — Gelbliche Krystallblätter. Verliert bei längerem Auswaschen mit Wasser Harnstoff.

2. **Dianisotriureïd** $C_{19}H_{24}N_6O_5 = (NH.CO.NH_2)_2(C_8H_8O)_2(NH.CO.NH)$. *Darstellung.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd. — Krystallmasse; beständig.

Anisaldehyd und Benzamid $C_{22}H_{20}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 13,6 Thln. Anisaldehyd mit 24,2 Thln. Benzamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 82). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure zerlegt unter Abscheidung von Anisaldehyd.

Farbstoff aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* 11, 1437.

2. Aldehyde $C_8H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CHO$.

1. **p-Oxy-o-Toluylaldehyd** (m-Homo-p-Oxybenzaldehyd) (COH : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben o-Oxy-p-Toluylaldehyd, beim Erhitzen von 20 Thln. m-Kresol mit 50 Thln. NaOH, 150 Thln. Wasser und 30—40 Thln. Chloroform (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Flache, tafelförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrosarothe Färbung. Leicht löslich in NH_3 zur farblosen Flüssigkeit. Wird von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali leicht in p-Oxy-o-Toluylsäure über.

2. (v-)o-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (o-Homosalicylaldehyd) (COH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 208 bis 209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoniak; die entstehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Ammoniak. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure über.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3)CHO$. Flüssig. Siedep.: 267°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich mit Natriumdisulfit (BARBIER, *Bl.* 33, 54).

3. (a-)o-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (p-Homosalicylaldehyd) (CHO : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 217—218°. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Geht beim

Schmelzen mit Kali in (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd. Derivate: SCHOTTEN, *B.* 11, 785.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxytoluylaldehyd mit Kali, Jodmethyl und Holzgeist. — Flüssig. Siedep.: 254°.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Vermischen des trockenen Kaliumsalzes mit Essigsäureanhydrid. — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Natronlauge leicht verseift. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.

Essigsaures Acetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}O_3.C_4H_6O_3$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Sieden von 1 Thl. Oxytoluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid. — Krystalle. Schmelzp.: 97°. Wird durch Natronlauge und siedendes Wasser leicht zerlegt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO(CHO:OH:NO_2:CH_3 = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxytoluylaldehyd mit conc. Salpetersäure. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine ganz schwache, violette Färbung. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

4. p-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (o-Homo-p-Oxybenzaldehyd) ($CHO:CH_3:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o- Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen Ammoniak wie bei p-Oxy-o-Toluylaldehyd.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalze $C_8H_7O_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (STAATS, *B.* 13, 138). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39—40°. Ist nach BARBIER (*Bl.* 33, 55) flüssig, siedet bei 275° und verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO(CHO:CH_3:OH:NO_2 = 1:3:4:5)$. *Darstellung.* Wie bei (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd (SCHOTTEN, *B.* 11, 789). — Feine, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. o-**Oxy-p-Toluylaldehyd** (m-Homosalicylaldehyd) ($CHO:OH:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd, aus m-Kresol, $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 222—223°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in o-Oxy-p-Toluylsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (a- und v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd.

Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

Terephtalsäurealdehyd $C_8H_6O_2$ — s. S. 1547.

Nitrophtalaldehyd $C_8H_5(NO_2)O_2$ — siehe (v-)Nitrophtalsäure S. 1543.

Aldehyde mit 3 Atomen Sauerstoff.

CXCII. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$.

Gleichwie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden können, so gelingt auch die Darstellung der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung des Aldehydrestes CHO in die zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Man behandelt zu diesem Zweck die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ mit einem Gemenge von Chloroform und Natronlauge:

$$C_6H_4(OH)_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_3(OH)_2.CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$

Auch hier erfolgt der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- oder p-Stelle im Verhältniss zu einer der Hydroxylgruppen. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Die alkylirten Aldehyde zeigen eine grössere Beständigkeit im freien Zustande als die Stammsubstanzen. Sie entstehen bei der Oxy-

dation von alkylirten Oxyphenolen oder Dioxysäuren mit langer Seitenkette, wobei — ähnlich wie bei der Bildung von Bittermandelöl aus Zimmtsäure — die Seitenkette bis zur Aldehydgruppe verbrennt.

$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO + C_2H_4O_2$$

$$CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4 + H_2O.$$

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ können durch Oxydation in die zugehörenden Säuren übergeführt werden; sie reduciren die Lösungen edler Metalle, verbinden sich mit Alkalidisulfiten (außer dem Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$), geben mit Eisenchlorid meist Farbenreaktionen u. s. w. Die Elimination der in die Hydroxylgruppen eingeführten Alkohol- und Säureradikale erfolgt wie bei den analogen Derivaten der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. **Aldehyde** $C_7H_6O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CHO$. 1. (a-)o-**Dioxybenzaldehyd** (Protokatechualdehyd) (CHO : OH : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorpiperonal (aus Piperonal und PCl_5) mit Wasser auf 100°. $C_8H_4Cl_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + CO_2 + 2HCl$ (Fittig, Remsen, *A.* 159, 148). Beim Erhitzen von Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure auf 200°. $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO = (OH)_2.C_6H_3.CHO + C$ (Fittig, Remsen, *A.* 168, 97). Aus Vanillin und verdünnter Salzsäure bei 200° (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 620). Beim Behandeln von (1 Thl.) Brenzkatechin mit (10 Thln.) Chloroform und (60 Thln. 16procentiger) Natronlauge (Tiemann, Reimer, *B.* 9, 1269; Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2015). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Leucotin mit Aetzkali (Jobst, Hesse, *A.* 199, 44). — Flache Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (F., R.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heißem Toluol, fast gar nicht in kaltem. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; auf Zusatz von Soda geht die Färbung in Violett und dann in Roth über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über.

m-**Methyläther** (Vanillin) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ ($CHO:OCH_3:OH = 1:3:4$). *Vorkommen.* Bildet den krystallinischen Ueberzug der Vanille (der Früchte von Vanilla planifolia) (Gobley, *J.* 1858, 534; Stokkebye, *J.* 1864, 612). In dem Siam-Benzoëharz (Jannasch, Rump, *B.* 11, 1635). Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Rübenrohzuckern (Scheibler, *B.* 13, 335; Lippmann, *B.* 13, 662). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin oder Coniferylalkohol mit Chromsäuregemisch (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 613). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Calciumformiat (Tiemann, *B.* 8, 1124). Beim Behandeln von Guajakol $OH.C_6H_4.OCH_3$ mit Chloroform und Natronlauge (Reimer, *B.* 9, 424), neben m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ (Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2023). Bei der Oxydation von Eugenol mit alkalischer Chamäleonlösung (Erlenmeyer, *B.* 9, 273). Acetvanillin entsteht, neben Acetvanillinsäure, bei der Oxydation von Aceteugenol u. s. w. (s. Acetvanillinsäure). — *Darstellung.* Das Vanillin wird aus der Vanille u. s. w. durch Alkohol oder Aether ausgezogen. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Ligroïn (Siedep.: 90°) um. Es ist darin, in der Kälte, fast unlöslich dagegen reichlich löslich bei Siedehitze (Jannasch, Rump).

Quantitative Bestimmung in der Vanille. In einer Stöpselflasche bleiben 30—50 g fein zerschnittene Vanille mit 1—1½ l Aether stehen, dann wird der Rückstand noch einmal mit 800—1000 ccm extrahirt, der Aether durch ein Filter abgegossen und der Rückstand ein drittes Mal mit 500—600 ccm Aether extrahirt. Jetzt bringt man die Vanille auf's Filter, wäscht sie mit Aether aus und destillirt den Aether bis auf 150—200 ccm ab. Den Rückstand schüttelt man 10—20 Min. lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Theile Wasser und gesättigter Natriumdisulfitlösung, gießt die Disulfitlösung ab und schüttelt nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Disulfitlösung. Alle Disulfitlösung wird nnn mit 180—200 ccm reinen Aethers ausgeschüttelt und dann in einem passenden Gefäß durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (auf 100 ccm Disulfitlösung 150 ccm Schwefelsäure bestehend aus 3 Vol. H_2SO_4 und 5 Vol. H_2O) zerlegt. Man schüttelt sie dann 3—4 Mal mit je 400—500 ccm Aether aus, verdunstet den Aether bei höchstens 50—60° und wägt den Rückstand, nach dem Trocknen über Schwefelsäure (Tiemann, Haarmann, *B.* 8, 1118). — Vanille enthält 1½—2½ % Vanillin. Außer dem Vanillin kommen keine Riechstoffe in der Vanille vor (Tiemann, Haarmann, *B.* 9, 1287).

Nadeln. Riecht und schmeckt sehr stark nach Vanille. Schmelzp.: 80—81° (Carles, *Bl.* 17, 2). Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 285° (Tiemann, Koppe). 1 g löst sich in 90—100 ccm Wasser bei 14° und in 20 ccm bei 75—80° (Tiemann, Nagai, *B.* 10, 211). Leicht löslich in Alkohol und Aether, $CHCl_3$, CS_2 (Carles). Bei der Destillation an der Luft wird viel Brenzkatechin gebildet (T., H.). Sublimirt un-

zersetzt. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate und verbindet sich mit Basen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wird von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt sich an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° in Methylchlorid und Protokatechualdehyd. Geht beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über. Vanillin liefert mit Alkalidisulfiten vermuthlich sehr leicht lösliche Doppelsalze; wenigstens wird einer ätherischen Vanillinlösung durch Alkalidisulfit alles Vanillin entzogen. Beim Behandeln einer alkoholischen Vanillinlösung mit Natriumamalgam entstehen Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$ und Hydrovanilloïn. Beim Erhitzen von Vanillinnatrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Acetvanillin und Vanillecumarin $C_{10}H_8O_3$ (Ferulasäureanhydrid). — Kaninchen sterben beim Eingeben von 13 g Vanillin; Vanillin innerlich eingenommen wird zu Vanillinsäure oxydirt und geht in den Harn, gröſstentheils als Aethersäure, über (PREUSSE, *H.* 4, 209).

Salze: CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 614. — Das Natriumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln; es ist wenig löslich in conc. Natronlauge. — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz wird durch Versetzen einer conc. Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$, als Pulver gefällt. — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser (C.). — Pb.Ä. Niederschlag; krystallisirt aus der Lösung in heiſsem Wasser in Schuppen.

Vanillodiacetonamin $C_{14}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Das neutrale Oxalat dieser Base entsteht bei mehrstündigem Kochen von gleichen Theilen Vanillin und saurem oxalsaurem Diacetonamin mit 10 Thln. Alkohol. $C_8H_8O_3 + C_6H_{13}NO = C_{14}H_{19}NO_3 + H_2O$ (HEINTZ, *A.* 194, 53). Ein Theil des Oxalates wird hierbei gefällt; man befreit es durch Auskochen mit wenig Wasser vom beigemengten Ammoniumoxalat. — Die freie Base, aus dem Oxalat durch Soda abgeschieden, ist eine terpentinartige Masse, die sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und nicht ganz leicht in Aether löst. Reagirt alkalisch. — $C_{14}H_{19}NO_3.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in kugeligen Massen gefällt. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Salzsäure zersetzt. — $(C_{14}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrother, klebriger Niederschlag. — $C_{14}H_{19}NO_3.HNO_3$. Sehr kleine Krystalle. In kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{14}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Oxalat $(C_{14}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4$. Pulver oder krystallinische Krusten. Sehr wenig löslich in kaltem oder heiſsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Hydrovanilloïn $C_{16}H_{18}O_6 = \begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_3.CH(OH) \atop \begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_3.\overset{|}{C}H(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillylalkohol, bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässrigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125). Das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei nur Hydrovanilloïn ausfällt. — Sehr kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222—225° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kochendem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, schwieriger in Ammoniak. Färbt sich mit Vitriolöl grün und löst sich zur rothvioletten Flüssigkeit.

Bromvanillin $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CHO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Vanillinlösung mit Brom (CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 615). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 160—161°. Geruchlos. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodvanillin $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_2J(OH).CHO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Vanillin mit alkoholischer Jodlösung (CARLES). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dijodvanillin $C_8H_6J_2O_3$. *Bildung.* Aus Vanillin und überschüssigem (alkoholischem) Jod (CARLES). — Krystalle. Unlöslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Aether.

Isovanillin $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO(COH:OH:OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Das Acetylderivat entsteht durch Oxydation von Acetylisoferulasäure $C_2H_3O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_3O_2$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 968). — Das freie Isovanillin ist eine krystallinische Masse, von ganz anderem Geruche als Vanillin.

Protokatechualdehyd-Dimethyläther (Vanillinmethyläther) $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Jodmethyl und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 8, 1135). Beim Glühen von opiansaurem Natrium mit Natronkalk. $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO)(CO_2H) = CO_2 + (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808). — Nadeln. Schmelzp.: 42—43° (TIEMANN, *B.* 11, 663); Siedep.: 280—285° (B., W.), Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether. Riecht deutlich nach Vanille. Geht durch Oxydation leicht in Protokatechudimethyläthersäure über.

Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3O)(C_2H_5O).C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Jodäthyl und absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1129). — Prismen. Schmelzp.: 64—65°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetvanillin $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium $C_8H_7O_3.Na$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647). — Große, platte Nadeln. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entsteht Essigäther.

Essigsaures Acetvanillin $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetvanillin bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1143). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 88—89°. Riecht nicht nach Vanille.

Protokatechualdehyd-Methylenäther (Piperonal) $C_8H_6O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3$. CHO. *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung $CH_2:O_2.C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ H_2O$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 35). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. piperinsaures Kalium in 40 Thln. heißem Wasser und fügt, unter beständigem Umrühren, langsam eine Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 40 Thln. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltrirt, anhaltend mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat destillirt. Das erste Destillat scheidet nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, einen Theil Piperonal ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässrigen Destillate mit Aether. — Zolllange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 37°; Siedep.: 263°. Riecht nach Cumarin. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 5,18) (KNECHT, *B.* 10, 1274). Löslich in 500—600 Thln. kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol. In jedem Verhältniss löslich in Aether und in heißem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert, wird aber beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Piperonylsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Die gleiche Reaktion bewirkt Chamäleonlösung. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Protokatechualdehyd und Kohle. Mit PCl_5 entsteht zunächst Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und dann Dichlorpiperonalchlorid $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2$. Verhält sich im Allgemeinen wie Benzaldehyd. Natriumamalgam erzeugt Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Hydropiperoïne $C_{16}H_{14}O_6$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$; in Gegenwart von etwas Blausäure erhält man eine isomere Verbindung. Verbindet sich mit Anilin zu dem Anilid $C_{14}H_{11}NO_2$.

Piperonal liefert mit $NaHSO_3$, eine in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindung, die bei 100° unverändert bleibt und sich in Wasser und Alkohol wenig löst.

Piperonalhydrocyanid $C_8H_6O_3.CNH$ (?). *Bildung.* Bei sechsstündigem Digeriren von 5 Thln. Piperonal mit 5,3 Thln. Blausäure (von 17%) bei 60—70° (LORENZ, *B.* 14, 793). — Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $C_9H_8N_2O_2$ und beim Kochen mit Salzsäure Dioxymandelmethylenäthersäure $C_9H_8O_5$.

Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Piperonal und PCl_5 (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 144). — Flüssig. Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°. Zerfällt mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Piperonal.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Das Chlorid dieses Körpers $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$ entsteht beim Erwärmen von Piperonal mit (3 Mol.) PCl_5 (FITTIG, REMSEN). Es ist ein Oel, das sich beim Siedepunkt (280°) größtentheils zersetzt. Mit kaltem Wasser setzt es sich sofort um in HCl und Dichlorpiperonal. Dieses krystallisirt aus Toluol in Nadeln, die bei 90° schmelzen. Mit Wasser bildet es ein Hydrat $C_8H_4Cl_2O_3 + H_2O$ (?), das über Schwefelsäure langsam das Wasser verliert. Erwärmt man es mit Wasser, so zerfällt es in Salzsäure, CO_2 und Protokatechualdehyd. $CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CHO + 2HCl + CO_2$.

Brompiperonal $C_8H_5BrO_3$. *Bildung.* Man verreibt Piperinsäure mit (2—3 Mol.) Brom und etwas Wasser und destillirt das Produkt mit Sodalösung (FITTIG, MIELCK). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in heißem Alkohol oder Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht beim Behandeln mit $KMnO_4$ in Brompiperonylsäure über. Wird von Natriumamalgam zu Piperonal reducirt.

Nitropiperonal $C_8H_5NO_5 = CH_2O_2.C_6H_2(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Piperonal mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 134). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95,5°. Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (das rohe Nitropiperonal verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol.

Piperonal und Basen (LORENZ, *B.* 14, 791). 1. **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Digeriren von Piperonal mit alkoholischem Ammoniak, in Gegenwart von etwas Blausäure. $3C_8H_6O_3 + 2NH_3 = C_{24}H_{18}N_2O_6 + 3H_2O$. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Indifferent.

2. **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Digeriren von Piperonal mit gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung bei 60—70°, zuletzt unter Zusatz von etwas Aether. — Grofse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Salzsäure; scheidet beim Erwärmen mit Essigsäure Piperonal ab.

3. **Anilid** $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erwärmen gleicher Moleküle Piperonal und Anilin. $C_8H_6O_3 + NH_2(C_6H_5) = C_{14}H_{11}NO_2 + H_2O$. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°. Wird von Säuren zersetzt.

Hydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3.O_2.CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und Isohydropiperoïn, beim Behandeln von Piperonal mit siedendem Wasser und Natriumamalgam (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 130). — *Darstellung.* Die beiden Hydropiperoïne scheiden sich beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeit allein aus. Man trennt sie durch Behandeln mit wenig Alkohol in gelinder Wärme, wobei nur Isohydropiperoïn in Lösung geht. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge. Wird von starker Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Stehen von Hydropiperoïn mit Acetylchlorid (F., R.) — Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

Isohydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°; die einmal geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 132°. Nicht sublimirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss in heifsem. Löslich in heifsem Wasser. Löst sich leicht in Acetylchlorid (Hydropiperoïn nicht) und liefert nach einiger Zeit dasselbe Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$ wie Hydropiperoïn. Wird von conc. Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

2. (v-)o-**Dioxybenzaldehyd** (CHO : OH : OH = 1 : 2 : 3). **Methyläther** (β- oder m-Methoxylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO(COH : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillin, bei sechsstündigem Kochen von 5 g Guajakol $CH_3O.C_6H_4.OH$ mit 40 g Chloroform, 600 ccm H_2O und 36 g NaOH (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2021). — *Darstellung.* Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Aether. Das Gemenge der beiden Aldehyde wird mit Wasserdampf bei $1^1/_2$—2 Atmosphären Druck destillirt, wobei sich zunächst nur Methoxylsalicylaldehyd verflüchtigt. — Flüssig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 264—268°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt die Haut gelb. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien. Riecht nach Salicylaldehyd. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette. — Das Ammoniaksalz ist ein in Alkohol wenig löslicher, gelber, amorpher Niederschlag. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in tiefgelben Nadeln.

3. (v-)m-**Dioxybenzaldehyd** (Resorcylaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Entsteht, neben Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4$, beim Erwärmen von 5 Thln. Resorcin mit 80 Thln. NaOH, 500—600 Thln. Wasser und 80 Thln. allmählich zugesetzten Chloroforms (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *Darstellung.* Das mit verd. Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt wird im Dampfstrome destillirt, um Resorcyldialdehyd zu entfernen. Den erkalteten und filtrirten Rückstand schüttelt man mit Aether aus und entzieht dem Aether den Resorcylaldehyd durch $NaHSO_3$, oder man verdunstet den Aether und krystallisirt den resorcinhaltigen Rückstand aus Benzol um. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Höchst unbeständig; wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert. Zerfällt an feuchter Luft allmählich zu einem rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wird von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, P_2O_5, Acetylchlorid . . .) in einen rothen Farbstoff verwandelt. Liefert beim Schmelzen mit Kali CO_2 und Resorcin. Giebt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Additionsprodukt.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.COH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcylaldehyd oder o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Kali und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2370. — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 68—69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Resorcylaldehyd mit (2 Mol.) KOH, Jodäthyl und absolutem Alkohol (TIEMANN, LEWY). — Glänzende Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chamäleonlösung zu Resorcyldiäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4$ oxydirt.

4. (a-)m-**Dioxybenzaldehyd** (CHO : OH : OH = 1 : 2 : 4). o-**Methyläther** (o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$(CHO : OCH_3 : OH = 1:2:4). *Bildung.* Entsteht in grofser Menge, neben p-Methoxylsalicylaldehyd und zwei isomeren Resorcindialdehyd-Methyläthern $(CH_3O).C_6H_2(OH)(COH)_2$, beim Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2366). — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 500 Thln. H_2O und 80 Thln. NaOH wird allmählich mit 80 Thln. $CHCl_3$ versetzt und dann $4^1/_2$—5 Stunden lang gekocht. Hierauf übersättigt man mit H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit $NaHSO_3$. Die in das Natriumdisulfit übergegangenen Aldehyde werden durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und mit Wasser destillirt. Hierbei bleibt o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd zurück. Die überdestillirten Aldehyde zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kaltem Ligroïn, wobei α-Resorcindialdehydmethyläther ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch siedendes Wasser; dieses löst β-Resorcindialdehydmethyläther und hinterlässt p-Methoxylsalicylaldehyd. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt; färbt sich nicht mit Alkalien. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Giebt mit Bleiacetat oder $AgNO_3$ und NH_3 weifse, krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser.

Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = (C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).COH$. *Bildung.* Durch Stehenlassen der Kaliverbindung des Methyläthers $KO.C_6H_3(OCH_3).CHO$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Durch direktes Behandeln von Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhält man das **Additionsprodukt** $(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CHO + (C_2H_3O)_2O$.

p-**Methyläther** (p-Methoxylsalicylaldehyd) $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$(CHO:OH: OCH_3 = 1 : 2 : 4). *Bildung* und *Darstellung* s. o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd (TIEMANN, PARRISIUS). Entsteht nur in geringer Menge. Bildet sich auch, und zwar in gröfserer Menge, beim Behandeln von Resorcylaldehyd mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) CH_3J. — Blättchen. Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig. Riecht charakteristisch, angenehm aromatisch. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Silbersalz schwärzt sich bei gelindem Erwärmen.

5. p-**Dioxybenzaldehyd** (Gentisinaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 100 g Chloroform und 550 ccm (18procentiger) Natronlauge im Wasserbade (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). — Die Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Man concentrirt den ätherischen Auszug durch Abdampfen und schüttelt ihn dann mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von $NaHSO_3$. Die Lösung des Disulfites wird mit H_2SO_4 uud Aether behandelt und der freie Aldehyd abermals mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung behandelt. Man entzieht Letzterer, durch Schütteln mit Aether, beigemengtes Hydrochinon und Harze und giebt dann H_2SO_4 und Aether hinzu. Der freie Aldehyd wird endlich aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht eine bald verschwindende blaugrüne Färbung. Liefert beim Schmelzen mit (10 Thln.) KOH Gentisinsäure.

Anilid $C_{13}H_{11}NO_2 = (HO)_2.C_6H_3.CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Gentisinaldehyd und Anilin (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1987). —

Rothe, flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende grüne Färbung.

m-Methyläther (m-Methoxylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. (CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmethyläther mit 75 g Chloroform und 750 ccm (18 procentiger) Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1990). — Aromatisch riechendes, gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247 bis 248°. Färbt die Haut intensiv gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine beständige und charakteristische blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Wird von Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und Gentisinaldehyd gespalten.

. **Anilid** $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen (von 1 Thl.) des Aldehyds mit (0,62 Thln.) Anilin und Alkohol (TIEMANN, MÜLLER). — Flache, rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *Darstellung.* Man löst 0,8 Thle. Natrium in einem Gemisch von Holzgeist und m-Methoxylsalicylaldehyd, giebt 5 Thle. Methyljodid hinzu und kocht. Dann wird der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Destillat aus heifsem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 51°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270°. Im trocknen Zustande geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohlrüben. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol uud Aether. Wird der ätherischen Lösung nicht durch verdünnte Kalilauge entzogen (Unterschied vom Methoxylsalicylaldehyd). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

Acet-m-Methoxylsalicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$(CHO : $C_2H_3O_2$: OCH_3 = 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Thln. m-Methoxylsalicylaldehyd und 0,6 Thln. NaOH wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 1,5 Thln. Essigsäureanhydrid und absolutem Aether 4—5 Stunden stehen gelassen. Dann destillirt man den Aether ab, treibt durch Wasserdampf den unverbundenen Methoxylsalicylaldehyd ab und erschöpft den Rückstand mit Aether. Der in den Aether übergegangene Acetmethoxylsalicylaldehyd wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1995). — Nadeln. Schmelzp.: 63°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien sehr leicht in Essigsäure und Methoxylsalicylaldehyd zerlegt.

Acetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Acetmethoxylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (T., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 69 bis 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

m-Aethyläther (Aethoxylsalicylaldehyd) $C_9H_{10}O_3$ = (CHO : OH : OC_2H_5 = 1 : 2 : 5). Entsteht, wenn 15 Thle. $CHCl_3$ allmählich in eine 60° warme Lösung von 14 g Hydrochinonmonoäthyläther in 20 g NaHO und 30—35 Thln. H_2O eingetropft werden (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 464). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Wird von HCl oder HBr bei 200° nicht angegriffen, mit HJ tritt bei 200° Verkohlung ein. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxysalicylsäure. Schwach oxydirende Mittel wirken kaum ein. Mit Natriumamalgam entsteht Aethoxylsaligenin. — Die Alkalisalze sind gelb. — $C_9H_{10}O_3.NaHSO_3$. Fettartiger Brei.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CHO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Aethoxylsalicylaldehyd mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (HANTZSCH). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 280—285°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (Ag_2O); wird von Chromsäuremischung total verbrannt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nitrirend. Natriumamalgam wirkt nicht ein.

Acetäthoxylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$(CHO : $C_2H_3O_2$: OC_2H_5 = 1 : 2 : 5). *Darstellung.* Aus Aethoxylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert leicht die Acetylgruppe: durch Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Aethoxylnitrosalicylaldehyd $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Aethoxylsalicylaldehyd mit rauchender Salpetersäure (HANTZSCH). — Dünne, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129 bis 130°. Nicht unzersetzt flüchtig. In heifsem Wasser viel löslicher als Aethoxylsalicylaldehyd.

2. Aldehyde $C_8H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

1. **m-Homo-o-Salicylaldehyd** (CHO : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5). **m-Methyläther** $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3O.C_6H_2(OH)(CH_3).CHO$(CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, KOPPE, 14, 2026). — Gelbes Oel. Siedet bei Luftabschluss unzersetzt bei 270—275°. Löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt die Haut gelb.

2. **Orcylaldehyd.** *Bildung.* Entsteht, neben 2 isomeren Aldehyden $C_9H_8O_4$ (α- und β-Orcendialdehyd), beim Behandeln von 5 Thln. Orcin mit 40—50 Thln. KOH, gelöst in 200—250 Thln. heifsen Wassers und 20—24 Thln. Chloroform (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 999). — *Darstellung.* Man säuert das Produkt mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasser, wobei nur α-Orcendialdehyd entweicht. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Natriumdisulfitlösung. Dadurch wird β-Orcendialdehyd entfernt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2$ = $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer erwärmten, concentrirten Lösung von Orcylaldehyd in absolutem Alkohol mit etwas überschüssigem Anilin (TIEMANN, HELKENBERG). — Grofse, gelbe Prismen. Schmelzp.: 125—126°. East unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Anilin und Orcylaldehyd.

Aldehyde mit 4 Atomen Sauerstoff.

CXCIII. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. **Resorcyldialdehyd** $C_8H_6O_4$ = $(OH)_2.C_6H_2.(CHO)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcylaldehyd $C_7H_6O_3$, beim Behandeln von Resorcin mit Chloroform und Natronlauge. $C_6H_4(OH)_2$ + $2CHCl_3$ + $6NaOH$ = $(OH)_2.C_6H_2(CHO)_2$ + $6NaCl$ + $4H_2O$ (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500—600 ccm Wasser und 80 g NaOH, allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schliefslich 10 Min. lang, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorcyldialdehyd, während Resorcylaldehyd zurück bleibt. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127°. Sublimirt schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Alkohol und Anilin gelbe Nadeln, die bei 199° schmelzen.

α-Methyläther $C_9H_8O_4$ = $CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem β-Methyläther und 2 isomeren Aldehyden $C_8H_8O_3$, durch Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2369). — *Darstellung.* Siehe Resorcylaldehyd $C_8H_8O_3$ S. 1663. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 179°. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 eine gelbe Fällung; durch $AgNO_3$ und NH_3 wird Silber ausgeschieden.

β-Methyläther $CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung* und *Darstellung* siehe den α-Methyläther (TIEMANN, PARRISIUS). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Bleiacetat uud NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen Niederschlag.

2. **Orcendialdehyd** $C_9H_8O_4$=$(HO)_2.C_6H(CH_3)(CHO)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Chloroform und Kalilauge auf Orcin entstehen zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$ und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$. $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ + $2CHCl_3$ + $2H_2O$ = $CH_3.C_6H(OH)_2(CHO)_2$ + $5HCl$ (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1003). — *Darstellung* siehe oben.

1. α-**Orcendialdehyd** Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Wird einer ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

Dianilid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_4(OH)_2.(C.NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Orcendialdehyd in absol. Alkohol mit Anilin. — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 281°. Wird von verdünnten Säuren leicht in Anilin und Orcendialdehyd gespalten (F., H.).

2. β-**Orcendialdehyd.** Lange, schwachgelbe Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und auch in siedendem Wasser. Die wässrige Lösuug wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; überschüssiges Ammoniak löst den anfangs erzeugten rothbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied von α-Aldehyd). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung vom α-Aldehyd). Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen.

Ketone und Oxyketone.

CXCIV. Ketone $C_nH_{2n-8}O = C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ enthalten ein Alkoholradikal der Fettreihe und ein solches der aromatischen Reihe. Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen, wie jene der Fettreihe, durch Glühen der gemischten Kalksalze:

$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + (CH_3.CO_2)_2Ca = 2C_6H_5.CO.CH_3 + 2CaCO_3$$

oder aus einem Säurechlorid und einem Zinkradikal:

$$2C_6H_5.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2C_6H_5.CO.CH_3 + ZnCl_2$$

Von Natriumamalgam werden die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ in sekundäre Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ und in Pinakone $C_nH_{2n-14}O_2$ übergeführt. Die Oxydation (durch Chromsäurelösung) erfolgt in solcher Weise, dass die mit dem Kohlenoxyd direkt verbundene Phenylgruppe nicht abgetrennt wird.

$$C_6H_5.CO.CH_3 + O_4 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Ist aber zwischen CO und der C_6H_5-Gruppe eine Kohlenstoffgruppe vorhanden, so geht das Kohlenoxyd zum Fettsäureradikal:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 = O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

1. **Acetophenon** (Acetylbenzol) $C_8H_8O = C_6H_5.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (Friedel, *J.* 1857, 270). Aus Zinkmethyl und Benzoylchlorid (Popow, *B.* 4, 720). Beim Schütteln von Phenylacetylen $C_6H_5.C⋮CH$ mit Schwefelsäure von 75% (Friedel, Balsohn, *Bl.* 35, 55). Beim Kochen von Dibromhydratropasäure mit Wasser. $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2 + 2HBr$ (Fittig, Wurster, *A.* 195, 160). Beim Erhitzen von Bromstyrol C_8H_7Br mit viel Wasser auf 180° (Friedel, Balsohn, *Bl.* 32, 614). Entsteht, neben Benzoësäure, beim Oxydiren von Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ mit Essigsäure und CrO_3 (Friedel, Balsohn, *Bl.* 32, 616). — Grofse Krystallblätter. Schmelzp.: 20,5° (Staedel, Kleinschmidt, *B.* 13, 836); Siedep.: 202° (i. D.) (Fittig, Wurster). Spec. Gew. = 1,032 bei 15° (Friedel). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und CO_2 oxydirt (Popow). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Methylphenylcarbinol und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$ über (Engler, Emmerling, *B.* 4, 147; 6, 1005; 11, 934; Buchka, *B.* 10, 1714; 11, 1550). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° entstehen das Keton $C_{16}H_{16}O$ und Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$ (Graebe, *B.* 7, 1626). Chlor wirkt bei höherer Temperatur substituirend ein und ersetzt den Wasserstoff in der Methylgruppe. Ebenso wirkt in CS_2 gelöstes Brom, und zwar schon in der Kälte. Lässt man auf, mit Ammoniakgas gesättigtes, Acetophenon P_2O_5 einwirken, so werden Acetophenin $C_{24}H_{19}N$ und Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ gebildet. Letzteres entsteht auch bei direkter Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5 (Engler, Heine, *B.* 6, 638).

Acetophenonhydrocyanid $C_9H_9NO = C_6H_5.C(CH_3)(OH).CN$. *Darstellung.* Etwas über 1 Mol. reines Cyankalium wird mit Wasser befeuchtet, 1 Mol. Acetophenon darauf gegossen und

dann (1 Mol.) rauchende Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 235; vrgl. TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). — Braunes Oel. Liefert mit rauchender Salzsäure, in der Kälte, Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und bei 130° Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$. Verbindet sich mit NH_3 zu *α*-Amidohydratropasäurenitril.

Acetophenin $C_{24}H_{19}N$. *Darstellung.* 10 g Acetophenon werden mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit wenig P_2O_5 versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Min. lang unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak, im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten leitet man wieder NH_3 ein, setzt P_2O_5 zu, kocht u. s. w. Das Produkt wird destillirt und dem Destillat, durch conc. Salzsäure, das Acetophenin entzogen. Hierbei bleibt Triphenylbenzol ungelöst zurück (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 638). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine, tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in HCl und die freie Base zerfallen.

Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht **Trinitroacetophenin** $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das aus Aether in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirt.

Chloracetophenon (Chloracetylbenzol) $C_8H_7ClO = C_6H_5.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *Darstellung.* Man leitet die theoretische Menge Chlor in siedendes Acetophenon, destillirt, unterwirft das unter 220° Uebergehende einer neuen Chlorirung und sammelt das bei 240—250° Siedende besonders. Dieser Antheil erstarrt beim Abkühlen. Er wird abgesogen, die flüssigen Theile werden im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und dann ebenfalls abgesogen (STÄDEL, *B.* 10, 1830). — Derbe, rhombische Krystalle. Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 58—59°; siedet unzersetzt bei 244—245° (STÄDEL). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Geht leicht doppelte Zersetzungen ein. Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat $C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 wird Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$ gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt Isoindol C_8H_7N, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2$ gebildet werden. Von Chromsäure wird Chloracetophenon zu Benzoësäure oxydirt (GRAEBE).

Isoindol $C_8H_7N = C_6H_5.C\langle^{N}_{CH_2}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Chloracetophenon mit wässrigem Ammoniak (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 563). $C_8H_7ClO + NH_3 = C_8H_7N + H_2O + HCl$. Beim Kochen von Benzoylcarbinolacetat mit alkoholischem Ammoniak. $C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_3O_2 + 2NH_3 = C_8H_7N + NH_4.C_2H_3O_2 - H_2O$ (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). — *Darstellung.* Man lässt Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit alkoholischem Ammoniak stehen (ST., K., *B.* 13, 837). — Gelbgrüne Blättchen (aus Eisessig); blaue Nadeln (aus Alkohol) (Pleochroismus) (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 11, 1744). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 475). Schmelzp.: 194—195°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in conc. heifser Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder völlig aus. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100°, mit Acetylchlorid auf 120°, mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130—140°. Sublimirt aus schmelzendem Kali oder schwach glühendem Aetzkalk unzersetzt heraus (STÄDEL, *B.* 10, 1832). Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine gelbe Base, die bei 125° schmilzt (STÄDEL, KLEINSCHMIDT).

Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon und trennt die im Niederschlage, neben NH_4Cl, befindlichen isomeren Verbindungen (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 1759) durch Krystallisation aus Benzol (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). $2C_8H_7ClO = C_{16}H_{13}ClO_2 + HCl$.

α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure übergeführt.

β-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. In Alkohol, Aether u. s. w. schwerer löslich als *α*-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure schwerer angegriffen als der *α*-Körper, unter Bildung von Benzoësäure.

Dichloracetophenon $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CO.CHCl_2$. *Bildung* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon. Lässt man die Wirkung des Chlors längere Zeit andauern, so bilden sich Benzoylchlorid und die Körper $C_{16}H_{13}ClO_2$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 531). — Flüssig. Siedep.: 250—255°.

Bromacetophenon $C_8H_7BrO = C_6H_5.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Brom (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 148). Dibromatrolaktinsäure $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$

zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, HBr und Bromacetophenon (BÖTTINGER, *B.* 14, 1238). — *Darstellung.* Man bringt allmählich (1 Mol.) Brom zu, in CS_2 gelöstem, Acetophenon (HUNNIUS, *B.* 10, 2007) und leitet gleichzeitig trockne Kohlensäure hindurch (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 837). Aus Dibromatrolaktinsäure. — Rhombische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 50°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Krystallisirt äufserst leicht. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Benzoësäure über (HUNNIUS; ENGLER, *B.* 11, 932). Giebt beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Isoindol (ENGLER); mit Dimethylanilin entsteht die Base $C_{16}H_{17}NO$ (s. unten); auch Dimethyl-m-Toluidin und Tetramethyl-m-Phenylendiamin wirken ein, aber nicht Dimethyl-o-Toluidin (STÄDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 844).

Dibromacetophenon $C_8H_6Br_2O = C_6H_5.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Acetophenon (in CS_2 gelöst) und (2 Mol.) Brom in der Kälte (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Rhombische Tafeln (aus CS_2, $CHCl_3$ oder Ligroïn) (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 161). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 36—37°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure oxydirt. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3$ (oder Mandelsäure ?). Mit alkoholischem Kaliumacetat scheint der Ester $C_8H_6O(C_2H_3O_2)_2$ sich zu bilden.

Nitroacetophenon $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entstehen ein krystallisirtes und ein syrupförmiges Mononitroderivat. Ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte, Letzteres bei 45—50° (ENGLER, EMMERLING, *B.* 3, 886).

Krystallisirtes m-Nitroacetophenon. Nadeln. 80—81° (BUCHKA, *B.* 10, 1714). Mit Wasserdämgfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation m-Nitrobenzoësäure.

Brom-m-Nitroacetophenon $C_8H_6BrN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure (HUNNIUS, *B.* 10, 228). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, sehr wenig in Aether. Wird von Chamäleonlösung zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Amidoacetophenon $C_8H_9NO = C_6H_4(NH_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Aus Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* 10, 1714) oder mit Zink und Salzsäure (HUNNIUS, *B.* 10, 2009). — *Darstellung.* Man behandelt Nitroacetophenon, in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, *B.* 11, 932). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 92—93° (E.). Löslich in Alkohol und Aether. Schwache Base. — $C_8H_9NO.HCl$. Lange, spiefsige Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser theilweise unter Abscheidung der freien Base.

Acetophenonanilid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Bromacetophenon mit Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172). — Feine Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Anilin und Phenylcarbylamin. Beim Kochen mit Anilin entsteht

Phenylisoindol $C_{14}H_{11}N = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup CH \\ \diagdown N(C_6H_5)\end{smallmatrix}$ (?) (MÖHLAU). Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 185°. Destillirt bei raschem Erhitzen unzersetzt. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2 u. s. w. Sehr beständig gegen glühenden Aetzkalk.

Acetophenonmethylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Mol. Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit 2 Mol. Dimethylanilin (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 842). $C_6H_5.CO.CH_2Br + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$ (ST., S. *B.* 14, 984). Entsteht auch aus Bromacetophenon und Monomethylanilin. — Grofse, gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, leicht in verd. Mineralsäuren. Wird aus den sauren Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Leicht oxydirbar. Setzt sich mit CH_3J (oder C_2H_5J) um in Jodacetophenon und Trimethylanilinjodid. — $(C_{15}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser und daraus in Tafeln krystallisirend.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}NO.CH_3J$. Krystalle. Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd die stark kaustische, freie Base $C_{15}H_{15}NO.(CH_3.OH)$.

Rhodanacetophenon $C_9H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2(SCN)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloracetophenon mit Rhodankalium und Alkohol (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure zu CO_2, H_2SO_4 und Benzoësäure oxydirt.

Geht beim Kochen mit Salzsäure in eine polymere Modifikation über, die in

allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt. Schmilzt bei 203—104° unter schwacher Bräunung.

Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$. *Bildung.* Acetophenon bleibt 6 Wochen lang mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat stehen und wird dann destillirt. Das über 200° Siedende kocht man mit Alkohol (von 80 %) aus, wobei viel einer schmierigen Masse zurückbleibt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Thioacetophenon (ENGLER, *B.* 11, 930). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 119,5°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kupfer, in alkoholischer Lösung.

Oxyacetophenon (Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol) $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (HUNÄUS, ZINCKE, *B.* 10, 1487). Aus Chloracetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat entsteht das Acetat $C_8H_7O_2.C_2H_3O$, das man durch Alkalien verseift, oder man erhitzt das Chlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit Soda oder mit Bleioxydhydrat (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *Darstellung.* Man kocht Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat und verseift das gebildete Acetat durch Erhitzen mit Sodalösung (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Krystallisirt aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in großen Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73—74° schmelzen. Aus Aether werden wasserfreie sechseitige Tafeln erhalten, die bei 85,5°—86° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, weniger leicht in Ligroïn oder heißem Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen wird Bittermandelöl gebildet. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung; dabei wird Bittermandelöl gebildet. Scheidet, mit Kupfersulfat und Natronlauge zusammengebracht, schon in der Kälte Cu_2O aus und erzeugt Mandelsäure $C_8H_8O_3$, neben etwas Benzoësäure und Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3$ (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636).

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—49,5° (Z., H.), 40° (HUNNIUS), 44° (GRAEBE). Siedep.: 270° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_8H_7O.C_7H_5O_2$. Kleine Tafeln (aus heißem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117—117,5° (Z., H.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Dioxyacetophenone $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. 1. Resacetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisessig und $1^1/_2$ Thln. $ZnCl_2$ auf 150°; entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin direkt mit $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°. Destillirt nicht unzersetzt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ auf 170° in Resaceteïn um.

Acetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_3O)O_3$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 303° (N., S.).

Nitroresacetophenon $C_8H_7NO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. *Darstellung.* Durch Uebergießen von 1 Thl. Resacetophenon mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (N., S.). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 142°.

Amidoresacetophenon $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroresacetophenon mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 537). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Glänzende Prismen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 54). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. $ZnCl_2$ $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden lang am Kühler, bringt die Schmelze in viel Wasser, löst das gefällte Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in viel Wasser, das mit HCl angesäuert ist. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit NH_3, bis es nur noch schwach sauer reagirt und kocht den gefällten Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis der ungelöste Antheil sich in NH_3 mit rein rosarother Farbe löst und die stark verdünnte alkalische Lösung nicht mehr fluorescirt. Hierdurch wird dem Resaceteïn des Acetfluoresceïn entzogen; das Resaceteïn wird endlich in wässrigem Ammoniak warm gelöst. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Resaceteïn, an der Luft, scheiden sich ammoniakhaltige, rothe Nadeln ab. — Das freie Resaceteïn ist ein rothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die Lösung in Natron oder Soda zersetzt sich bald. Brom liefert ein rothes Substitutionsprodukt; mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein gelbes, amorphes Reduktionsprodukt. — $C_{16}H_{12}O_4.HCl +$

$2H_2O$. Glänzende rothe Prismen. — $(C_{16}H_{12}O_4)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Acetfluoresceïn $C_{24}H_{18}O_6$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Resorcin mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER). — *Darstellung.* Siehe Resaceteïn. Die alkoholischen Lösungen des Acetfluoresceïns werden mit etwas HCl versetzt und an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Salz wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch NH_3 und Essigsäure zerlegt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die stark verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren grün. — $C_{24}H_{18}O_{15}.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in Wasser.

2. Chinacetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 1,5 Thln. Eisessig und 1½ Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 23, 546). Die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 202°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert ein krystallisirtes Acetylderivat.

Trioxyacetophenon (Gallacetophenon) $C_8H_8O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit (1,5 Thl.) Essigsäure und (1,5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147, 538). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heißem Wasser.

$C_8H_8O_4.KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Gallacetophenonlösung mit alkoholischem Kali. — Nadeln.

2. Ketone $C_9H_{10}O$.

1. **Aethylphenylketon** $C_6H_5.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) (FREUND, *A.* 118, 20; KALLE, *A.* 119, 166). Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Jodäthyl und Benzoylchlorid (BECHI, *B.* 12, 463) Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (BARRY, *B.* 6, 1007). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,01 (bei 22,5°). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoësäure oxydirt (POPOW, *A.* 161, 296).

Nitroäthylphenylketon $C_9H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Auflösen von Aethylphenylketon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate. In niedriger Temperatur bildet sich wesentlich das krystallisirte, bei höherer Temperatur das syrupartige Derivat (BARRY, *B.* 6, 1007).

Das krystallisirte Nitroäthylphenylketon bildet prismatische Kryställchen. Schmelzp.: 100°.

Amidoäthylphenylketon $C_9H_{11}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von krystallisirtem Nitroäthylphenylketon in absolutem Alkohol mit Zinn und Salzsäure (BARRY). — Syrup. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

2. **Methylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Durch trockne Destillation eines Gemenges von α-toluylsaurem Calcium und essigsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198). Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (POPOW, *B.* 5, 500). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,010 bei 3°. Verbindet sich leicht mit $Na.HSO_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure (P.).

3. **Methylacetophenon** (Methyltolylketon) $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Das Bromid $C_9H_{10}O.Br_2$ entsteht beim Erwärmen der Dibrommethylatrolaktinsäure mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}O.Br_2$. — Das Bromid bildet breite Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend.

4. **Isomethyltolylketon** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt ein Gemisch aus 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 40 Thln. Toluol allmählich mit 6 Thln. Chloraluminium und kocht dann (MICHAELIS, *B.* 15, 185). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 217°.

Dibromderivat $C_9H_8Br_2O$. *Darstellung.* Man versetzt Isomethyltolylketon allmählich mit überschüssigem Brom (MICHAELIS). — Große, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Destillirt unzersetzt. Verliert, beim Erhitzen mit Kaliumacetat, beide Bromatome.

3. Ketone $C_{10}H_{12}O$.

1. **Propylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von buttersaurem und benzoësaurem Calcium (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 498). — Man behandelt ein Gemenge von Benzol und Butyrylchlorid mit Chloraluminium (BURCKER, *Bl.*

37, 4). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (SCH., F.), 218—221° (POPOW, *B.* 6, 560); spec. Gew. = 0,990 bei 15° (SCH., F.) = 0,992 bei 15° (P.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

2. **Isopropylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoësaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255). — Flüssig. Siedep.: 209—217°. Giebt bei der Oxydation CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

3. **Aethylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl (POPOW, *B.* 5, 501). — Flüssig. Siedep.: 223—226°. Spec. Gew. = 0,998 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

4. **Methylphenyläthylketon** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzylacetessigäther mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol. $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5(OH)$ (EHRLICH, *A.* 187, 15). Bei der Destillation der Kalksalze von Hydrozimmtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* 14, 890). — Flüssig. Siedep.: 235—236°. Spec. Gew. = 0,989 bei 23,5° (gegen Wasser von 17,5°). Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Benzoësäure oxydirt. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Methylphenyldibromäthylketon $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$ — s. das Keton $C_{10}H_{10}O$ (s. unten).

4. Ketone $C_{11}H_{14}O$.

1. **Isobutylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, *A.* 162, 153). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Spec. Gew. = 0,993 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

2. **Isopropylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Isobuttersäure (POPOW, FUCHS).

5. Keton $C_{13}H_{18}O$.

Tetrabromderivat $C_{13}H_{14}Br_4O = (CH_3)_2.CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ — s. S. 1673.

CXCV. Keton $C_nH_{2n-10}O$.

Acetcinnamon (Benzylidenaceton) $C_{10}H_{10}O = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem und zimmtsaurem Calcium. Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf 120—130° oder beim Kochen von Zimmtaldehyd mit Holzgeist und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 254, 257; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461). Wird leichter erhalten durch Eingiefsen von 10 Thln. (10procentiger) Natronlauge in ein Gemisch von 10 Thln. Bittermandelöl, 900 Thln. H_2O und 20 Thln. Aceton. Man lässt 2—3 Tage lang kalt stehen, schüttelt dann mit Aether aus und destillirt das in den Aether übergegangene Keton im Vacuum (CLAISEN, *B.* 14, 2471; vrgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1461). — Stark glänzende, dicke Tafeln. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 260—262° (i. D.) (Cl., Cl.). Spec. Gew. = 1,008 (E., L.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel weniger in Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in den sekundären Alkohol $CH_3.CH(C_8H_9).OH$ über. Verbindet sich leicht mit Kaliumdisulfit. Liefert, mit Bittermandelöl und Natron versetzt, das Keton $C_{17}H_{14}O$.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_2.O$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ (CLAISEN, CLAPARÈDE).

CXCVI. Keton $C_nH_{2n-12}O$.

Benzylidenmesityloxyd $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3 + C_7H_6O =$

$C_{13}H_{14}O + H_2O$. — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 178—179° bei 14 mm.

Bromid $C_{13}H_{14}O.Br_4$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118° (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461).

CXCVII. Ketone $C_nH_{2n-16}O = (C_nH_{2n-7})_2.CO$.

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ entstehen: 1) durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O$.
2) Aus einem Säurechlorid und einem Metallradikal:

$$C_6H_5.COCl + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + Hg(C_6H_5)Cl.$$

3) Beim Erhitzeu eines Gemenges von aromatischer Säure und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_6H_5.CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

4) Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, in Gegenwart von Chloraluminium:

$$COCl_2 + 2C_6H_6 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

5) Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}:

$$(C_6H_5)_2CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. Gegen Natriumamalgam verhalten sie sich wie die Ketone $C_nH_{2n-8}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden sie zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} reducirt. Ketone, welche eine Seitenkette haben, gehen bei der Oxydation leicht in eine Säure über:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

1. **Benzophenon** $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2.CO$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Calciumbenzoat (PELIGOT, *A.* 12, 41; CHANCEL, *A.* 72, 279). Aus Benzoylchlorid und Quecksilberphenyl bei 180° (OTTO, *B.* 3, 197). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200° entsteht eine kleine Menge Benzophenon (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243). Aus Benzoësäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200°. (KOLLARITS, MERZ, *Z.* 1871, 705; *B.* 6, 538). Aus Benzol und $CO.Cl_2$ bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, *B.* 10, 1854). Bei der Oxydation von Diphenylmethan $(C_6H_5)_2.CH_2$ (ZINCKE, *A.* 159, 377). — *Darstellung.* Man destillirt Calciumbenzoat, fraktionnirt das Destillat und fängt das bei 190—210° Siedende gesondert auf. Dieser Antheil erstarrt bald; er wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Man leitet Chlorkohlenoxydgas durch Benzol, dem etwas festes Chloraluminium zugesetzt ist, oder man sättigt Benzol mit $COCl_2$, in der Kälte, und giebt in kleinen Antheilen Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1854). — Grofse, rhombische Prismen. Schmelzp.: 48—48,5° (LINNEMANN, *A.* 133, 4). Siedep.: 305° (i. D.) (ZINCKE). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260° in Benzol und Benzoësäure. $(C_6H_5)_2CO + KHO = C_6H_6 + K.C_7H_5O_2$ (CHANCEL). Verbindet sich nicht mit Ammoniak (PAULY, *A.* 187, 199). Mit alkoholischem $(NH_4)HS$ entsteht das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$. Wird von Natriumamalgam zu Benzhydrol $C_{13}H_{12}O$ reducirt. Mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht zunächst Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$, dann α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und bei langer Einwirkung noch viel β-Benzpinakolin (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1396). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Diphenylmethan gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1624). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, neben Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ und Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$, beim Glühen von Benzophenon mit Zinkstaub (STÄDEL, *A.* 194, 307). Brom wirkt erst in höherer Temperatur und dann substituirend ein. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrobenzophenon. PCl_5 erzeugt das Chlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$. Benzophenon verbindet sich mit Vitriolöl zu einer Disulfonsäure und mit rauchender Schwefelsäure zu dem Sulfon $SO_2.(C_6H_4)_2.CO$.

Allotropes Benzophenon. Entsteht, unter nicht sicher festgestellten Bedingungen, bei der Oxydation von Diphenylmethan und bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Calcium (ZINCKE, *A.* 159, 377). — Grofse (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: 26—26,5°. Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Benzophenon. Geht bei längerem Aufbewahren, rasch durch Berührung mit gewöhnlichem Benzophenon, in die letztere Modifikation über. Leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten ein Oel, das nur nach längerem Stehen oder durch Berührung mit einem Krystalle Benzophenon fest wird.

Chlorbenzophenon $C_{13}H_9ClO$ = $C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Chlorbenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200°. $C_6H_5Cl + C_6H_5.CO_2H = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5 + H_2O$ (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). — Breite Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 75,5 bis 76°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether, wenig in kaltem Weingeist und in Ligroïn.

Benzophenonchlorid (Diphenyldichlormethan) $C_{13}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.CCl_2$. *Bildung.* Aus Benzophenon und PCl_5 (BEHR, *B.* 3, 752). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 305° (i. D.) und unzersetzt bei 220° (bei 671 mm); spec. Gew. = 1,235 bei 18,5° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 909). Ungemein reaktionsfähig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam, von heifsem rasch zersetzt in HCl und Benzophenon. Giebt mit KHS Thiobenzophenon. Beim Erhitzen mit Silber entsteht Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$. Trocknes Ammoniak wirkt nicht ein; mit alkoholischem Ammoniak entstehen Salmiak und Benzophenon (PAULY, *A.* 187, 217); mit Dimethylanilin die Base $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (s. Triphenylmethan).

Brombenzophenon $C_{13}H_9BrO$ = $C_6H_4Br.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). — Krystallisirt. Schmelzp.: 81,5°. Destillirt unzersetzt.

Gebromtes Benzophenon $C_{26}H_{15}Br_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* 133, 5). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Dinitrobenzophenone $C_{13}H_8N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.CO$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzophenon in rauchender Salpetersäure (CHANCEL, LAURENT, *J.* 1847/48, 667) entsteht α- und in viel gröfserer Menge β-Dinitrobenzophenon (STÄDEL, *A.* 194, 349). Ebenso beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit rauchender Salpetersäure (LINNEMANN, *A.* 133, 100; STÄDEL). Beim Oxydiren der beiden isomeren Dinitrodiphenylmethane (Schmelzp.: 183° und 118°) mit Chromsäure entstehen α- und γ-Dinitrobenzophenon (DOER, *B.* 5, 797; STÄDEL).

α-Dinitrobenzophenon. *Darstellung.* Man trägt Benzophenon in (8—10 Thle.) abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, erwärmt auf 60° und hält die Lösung einige Stunden bei dieser Temperatur. Dann fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Erst krystallisiren Nadeln von α-Dinitrobenzophenon, dann Blättchen der β-Modifikation (STÄDEL). — Bequemer erfolgt die Darstellung durch Oxydation von Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 183°) mit einer Lösung von CO_3 in Eisessig (STÄDEL, SAUER, *B.* 11, 1747). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (ST.).

β-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* S. die α-Modifikation. — Blättchen. Schmelzp.: 148—149° (ST.).

γ-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 118°) durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (STÄDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 195—196°.

p-Amidobenzophenon (Benzoanilin) $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalylbenzoanilin mit alkoholischem Kali. $C_6H_4(CO)_2.N.C_6H_4.CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2) + C_6H_4(CO_2H)_2$ (DÖBNER, *A.* 210, 268). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich mit Säuren. Liefert mit salpetriger Säure p-Benzoylphenol. Geht beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ in Benzophenylnitril $C_{13}H_9N$ über. Giebt beim Erwärmen mit (1 Mol.) PCl_5 eine zähe Flüssigkeit $C_6H_5.CCl\langle{}^{C_6H_4}_{NH}$ (?), aus der beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure, unter heftiger Reaktion, Diamidotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ resultirt.

Salze und Derivate: DÖBNER. — $(C_{13}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Dimethylamidobenzophenon (Benzoyldimethylanilin) $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. 1. α-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Benzoësäure und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 180—200° (O. FISCHER, *A.* 206, 88). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroïn. Bildet mit Säuren ziemlich unbeständige Salze.

2. p-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen von Malachitgrün mit conc. Salzsäure auf 250° (DOEBNER, *B.* 13, 2225). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Indifferent. Verbindet sich mit CH_3J zu Trimethylamidobenzophenonjodid.

Jodmethylat (Trimethylamidobenzophenonjodid) $C_7H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon, Holzgeist und Methyljodid bei 100° (DOEBNER, *A.* 210, 269). — Das Jodmethylat bildet grofse, atlasglänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und p-Benzoyldimethylanilin. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dinitrodimethylamidobenzophenon $C_{15}H_{13}(NO_2)_2NO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dimethylamidobenzophenon mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Warzen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Acetamidobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Acetylchlorid (DOEBNER, *A.* 210, 270). — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzoylphenylurethan $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Chlorameisensäureester (D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether und siedendem Eisessig.

Benzoylphenylthioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von p-Amidobenzophenon mit CS_2 und absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kali (D.). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, leichter in Chloroform.

Benzoylamidobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Benzoylchlorid (D.). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig.

Phtalylbenzoanilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei 10—12-stündigem Erhitzen von 75 g Phtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_5$ mit 50 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von (1 g) Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 267). Das Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Große Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in heißem Alkohol, reichlich in heißem Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phtalsäure und Benzoanilin.

Benzoylphenylisonitril $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.NC$. *Bildung.* Beim Kochen von 10 g p-Amidobenzophenon mit 8 g $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (DOEBNER). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Isonitril durch Aether ausgeschüttelt. — Seideglänzende Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht (nur in der Wärme) widerlich. Schmelzp.: 118—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und Benzoanilin gespalten.

Benzophenylnitril $C_{13}H_9N = C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{N}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Amidobenzophenon mit 4—5 Thln. Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 276). Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Salzsäure, von Amidobenzophenon befreit. — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Indifferent.

Diamidobenzophenone $C_{13}H_{12}N_2O = [C_6H_4(NH_2)]_2.CO$.

α-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Aus α-Dinitrobenzophenon mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, SAUER, *B.* 11, 1747). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Dioxybenzophenon $C_{13}H_8(OH)_2O$ (Schmelzp.: 210°) über. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Große, dicke Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle.

β-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dinitrobenzophenon mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *A.* 72, 281) oder mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 194, 356; vgl. DOER, *B.* 5, 797). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (CHANCEL).

Acetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4]_2.CO$. *Bildung.* Aus β-Diamidobenzophenon und Essigsäureanhydrid (STÄDEL). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226,5°.

Tetramethyldiamidobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2O = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Man sättigt Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge $COCl_2$, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, *B.* 9, 716. 1900). — Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam scheint der entsprechende, sekundäre Alkohol $CH(OH).[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ zu entstehen. Das Diamidophenon $C_{17}H_{20}N_2O$ verbindet sich mit Säuren. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Kleine, goldglänzende Blättchen.

Isotetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ und Zerlegen

des Produktes ($CCl_2.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$?) mit Wasser (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Krystalle.

Teträthyldiamidobenzophenon $C_{21}H_{28}N_2O = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten der theoretischen Menge $COCl_2$ in kalt gehaltenes Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1914). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. $C_{21}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Verbindungen von Benzophenon mit Basen.

Diphenylmethylenanilin $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ in (4 Mol.) Anilin (PAULY, *A.* 187, 199). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Aether); Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol oder Aether und in Benzol, Anilin, CS_2. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, wird aber beim Erwärmen mit Säuren sofort gespalten in Anilin und Benzophenon.

Benzophenonchlorid und Methylanilin setzen sich um in Diphenylmethylenanilin und Dimethylanilin. $(C_6H_5)_2.CCl_2 + 3C_6H_5.NH(CH_3) = (C_6H_5)_2.CNC_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.NH(CH_3).HCl$. Ebenso wirkt Aethylanilin (PAULY).

Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein. Das Produkt versetzt man mit Wasser und Aether. In die ätherische Schicht geht dann die Base $C_{21}H_{21}N$ (s. Triphenylmethan) über, während in der wässrigen Schicht die Base $C_{17}H_{24}N_2$ als salzsaures Salz zurückbleibt (PAULY, *A.* 187, 209).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Das salzsaure Salz bildet kleine, leicht lösliche Säulen. — $(C_{17}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver.

Diphenylmethylen-p-Toluidin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2.CN(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Toluidin (PAULY, *A.* 187, 214). — Dickflüssiges Oel. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Säuren leicht in p-Toluidin und Benzophenon gespalten.

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$. *Bildung.* Aus Benzophenonchlorid und K_2S oder KHS. Im letzteren Falle entsteht daneben das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ (ENGLER, *B.* 11, 923). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146,5°. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in Benzophenon übergeführt. Bleibt beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver unverändert. Bei längerer Einwirkung von H_2S, in alkoholischer Lösung, oder beim Versetzen einer Lösung von Thiobenzophenon mit KHS und dann mit Salzsäure scheint das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ zu entstehen.

Benzophenondisulfonsäure $C_{13}H_{10}S_2O_7 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (STÄDEL, *A.* 194, 314). Wie es scheint entstehen 2 isomere Säuren. Man sättigt das Produkt mit Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. — Die freie Säure krystallisirt nicht. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phenol und p-Oxybenzoësäure. — $Ba.C_{13}H_8S_2O_7$. Nadeln. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, grünen Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5.Cl_2 = CO(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (BECKMANN, *B.* 8, 992). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121,5°.

Tetrachlorid $C_{13}H_8S_2O_4.Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5Cl_2$ und (4 Mol.) PCl_5 (BECKMANN). Man behandelt das Produkt mit CS_2, wobei sich nur das Tetrachlorid löst. — Amorph. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzophenonsulfon $C_{13}H_8SO_3 = SO_2(C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (BECKMANN, *B.* 6, 1112). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° in eine isomere (?) Modifikation über, die bei 174—175° schmilzt und aus Aetheralkohol in citronengelben, kurzen, vierseitigen Säulen krystallisirt (BECKMANN, *B.* 8, 992).

p-**Oxybenzophenon** (p-Benzoylphenol) $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1245). (Benzoylchlorid wirkt, bei Gegenwart von Chlorzink, heftig auf Phenylacetat ein und erzeugt quantitativ Phenylbenzoat$C_6H_5.C_7H_5O_2$) (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2268). Beim Behandeln von p-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure (DÖBNER, *A.* 210, 275). Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und Zinkstaub entsteht Benzoylphenol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 9, 1919). Bequemer lässt sich Benzoylphenolbenzoat gewinnen durch Behandeln von Phenylbenzoat mit Benzotrichlorid und

Zinkoxyd (oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink) (DÖBNER, *A.* 210, 249). — *Darstellung.* Man erwärmt 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid, giebt, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, 45 g Benzoylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang auf 180°, unter zeitweiligem Zusetzen einer Messerspitze voll trocknen Chlorzinks. Der gebildete Benzoësäureester wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch CO_2 das Benzoylphenol gefällt. Man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um (DÖBNER). — Blättchen (aus wässrigem Alkohol), derbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich nach Art der Phenole in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur, in Benzol und p-Oxybenzoësäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$, neben wenig Benzol, gebildet. Wird von Natriumamalgam, bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzhydrylphenol $C_{13}H_{12}O_2$ (s. S. 1397) übergeführt. — Corallinartiger Farbstoff $\frac{OH.C_6H_4}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\frac{O}{.C_6H_4}$ (?) aus Oxybenzophenon, Phenol und Schwefelsäure: CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350.

Acetat $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O.C_2H_3O_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 10, 1970).

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O.C_7H_5O_2$. Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 112,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol (DÖBNER, *A.* 210, 251).

Dioxybenzophenone $C_{13}H_{10}O_3$. Symmetrische $CO(C_6H_4.OH)_2$. 1. o-Dioxybenzophenon (Salicylphenol). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Salicylsäure, Phenol und $SnCl_4$ auf 115—120° (MICHAEL, *B.* 14, 656). — *Darstellung.* Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in Soda und fällt mit CO_2. Der Niederschlag wird gereinigt durch Lösen in NaOH, Fällen mit CO_2 und Umkrystallisiren aus Benzol. — Pyramiden (aus Benzol); glänzende, blassgelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 143—144°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Giebt mit $SnCl_4$ eine in hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Wird von Natriumamalgam in das Alkoholphenol $C_{13}H_{12}O_3$ übergeführt.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, mäfsig schwer in heifsem Wasser (MICHAEL).

Carbonyldiphenyloxyd (o-Benzophenonoxyd) $C_{13}H_8O_2 = CO\!<\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylendiphenyloxyd $CH_2\!<\!\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!O$ durch CrO_3 und Essigsäure (MERZ, WEITH, *B.* 14, 192). Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Dinatriumsalicylat $Na_2.C_7H_4O_3$; bei der trocknen Destillation von o-chlorbenzoësaurem Natrium; bei der Destillation von Phenylphosphat mit (fixen) salicylsauren Alkalien (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 23, 349). Entsteht in geringer Menge beim Ueberleiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd (?) (BEHR, DORP, *B.* 7, 399). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (R.); 173—174° (M., W.). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure (unter vorheriger Bildung von Salicylphenyläthersäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$?). Liefert beim Zusammenreiben mit Brom ein bei 211—212° schmelzendes und aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat $C_{13}H_6Br_2O_2$ (BEHR, DORP). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° zu Methylendiphenyloxyd reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht (in alkoholischer Lösung) eine bei 199° schmelzende, krystallisirte Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$ (R.).

Isocarbonyldiphenyloxyd $CO(C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäureester oder auf Mononatriumsalicylat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 23, 350). — Schmelzp.: 91°. Löslich in Alkalien. Gegen HJ und KOH beständiger als Carbonyldiphenyloxyd; wird aber von Kalk zersetzt in Diphenylenoxyd und Diphenylketon.

2. p-(oder α-)Dioxybenzophenon. *Bildung.* Die Aether des Dioxydiphenylmethans: $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$, $CH_2(C_6H_4.OC_7H_5O)$ gehen beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure in Aether des Dioxybenzophenons über (GAIL, STAEDEL, *A.* 194, 334). Beim Behandeln von α-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, SAUER, *B.* 11, 1748). Aurin zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in Phenol und Dioxybenzophenon. $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + C_{13}H_{10}O_3$ (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). Dioxybenzophenon entsteht ferner beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435); beim Schmelzen von 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 4 Thln. Aetzkali: $(OH.C_6H_4)_2.C\!<\!\frac{O}{C_6H_4}\!>\!CO + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure

(BURKHARDT, BAEYER, *A.* 202, 126). — Scheidet sich aus warmer, concentrirter, wässriger Lösung in kleinen tafelförmigen Krystallen und bei weiterem Erkalten in langen Nadeln aus. Schmelzp.: 206° (BURKHARDT, BAEYER; LIEBERMANN); 210° (GAIL, STAEDEL; CARO, GRAEBE). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Holzgeist, Aether, Aceton, warmem Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien und Erden und wird aus der Barytlösung durch CO_2 wieder abgeschieden. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Phenol. Erwärmt man Dioxybenzophenon mit PCl_5, destillirt das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand mit Phenol und Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (CARO, GRAEBE). Von Natriumamalgam wird Dioxybenzophenon wahrscheinlich zu Dioxybenzhydrol $(OH.C_6H_4)_2.CH(OH)$ reducirt, das aber leicht in das Condensationsprodukt $C_2H_2.(C_6H_4.OH)_4$ übergeht. Erhitzt man die durch Natriumamalgam reducirte farblose Lösung, so wird sie roth, die Färbung verschwindet aber beim Erkalten; Salzsäure färbt die farblose Lösung orangegelb und scheidet beim Kochen einen orangegelben Niederschlag ab, der sich in wenig Natronlauge mit violettblauer Earbe löst.

Tetrabromdioxybenzophenon $C_{13}H_6Br_4O_3 = CO.(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 5 Thln. Dioxybenzophenon in 30 Thln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 6 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln oder kurze Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Holzgeist und Aceton, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in verdünnten Alkalien. — $Ba.C_{13}H_4Br_4O_3$. Scheidet sich aus einer mit $BaCl_2$ versetzten, ammoniakalischen Lösung krystallinisch ab.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = CO(C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dioxybenzophenon mit alkoholischem Natron und CH_3J; bei der Oxydation von Anisilsäure $(CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2.H$ mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (BOESLER, *B.* 14, 328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromderivat $C_{15}H_{12}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in $CHCl_3$ mit Brom (BOESLER). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Monäthyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Dioxybenzophenon, alkoholischem Kali und Jodäthyl (GAIL, STAEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Dioxydiphenylmethanäthyläther $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (BECK, STAEDEL, *A.* 194, 338). Aus Dioxybenzophenon mit Kali und Aethyljodid (GAIL, STAEDEL). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (BAEYER, BURKHARDT); 152° (GAIL, STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und in heißem Alkohol.

Tetrabromdioxybenzophenondiacetat $C_{17}H_{10}Br_4O_5 = C_{13}H_4Br_4O_3(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromdioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182° (GAIL, STAEDEL). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas mehr in Eisessig und heißem Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht verseift.

3. β-Dioxybenzophenon. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, SAUER, *B.* 13, 836). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162°. In Wasser viel leichter löslich als α-Dioxybenzophenon. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_8O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_8O$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp: 101—102° (ST., S.).

Unsymmetrische Dioxybenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$.

4. Benzobrenzkatechin *Bildung.* Das Dibenzoat entsteht beim Erhitzen von 32 g Brenzkatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 120° (DÖBNER, *A.* 210, 261). $C_6H_4(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O.Cl = C_6H_5.CO.C_6H_3(C_7H_5O_2)_2 + HCl$. Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzoresorcin. — Kugelförmig gruppirte Nadeln (aus heißem Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2H_2O$, das bei 110° entweicht. Schmelzp.: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem,

leicht in kaltem Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt, in der Kälte, Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, rein grüne Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat blutroth wird.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (D.).

5. Benzoresorcin. *Bildung.* Der Dibenzoylester des Benzoresorcins entsteht, neben Dibenzoresorcindibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Resorcindibenzoat mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink bei 100—120°. Je höher die Temperatur ist, um so mehr entsteht von dem Ester des Dibenzoresorcins (DOEBNER, *A.* 210, 256). — *Darstellung.* Man kocht das Rohprodukt mit Wasser aus, verseift es durch alkoholisches Kali, fällt die Lösung mit CO_2 und entzieht dem Niederschlage durch CS_2 die Oxyketone. Diese werden dann durch Alkohol getrennt, in welchem Benzoresorcin viel leichter löslich ist. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, leicht in heifsem. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrothe Färbung.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Grofse Prismen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali langsam verseift.

Trioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Salicylsäure und Resorcin auf 195—200° (MICHAEL, *B.* 14, 658). — Glänzende, blassgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung; löst sich darin beim Erwärmen und wird durch CO_2 wieder ausgefällt.

Hexaoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]_2$. **Anhydropyrogallolketon** $C_{13}H_8O_6 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$. *Bildung.* Galleïn (s. S. 1620) zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Anhydropyrogallolketon (BUCHKA, *A.* 209, 270). $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O + H_2 = C_7H_6O_2 + C_{13}H_8O_6$. — Hellbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Wird von PCl_5 schwer angegriffen. Wird in essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam reducirt.

Tetracetat $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{13}H_4(C_2H_3O_2)_4O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anhydropyrogallolketon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 237°.

2. Ketone $C_{14}H_{12}O$.

1. o-**Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ; s. p-Phenyltolylketon). — Flüssig. Siedep.: 315—316° (i. D.). Wird bei —18° nicht fest (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Liefert bei 8tägigem Kochen viel Anthracen, aber keine Spur Anthrachinon. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen $C_{14}H_{10}$ über. Wird o-Phenyltolylketon in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Anthrachinon (Unterschied von p-Tolylphenylketon, welches keine Anthracenderivate liefert) (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Geht beim Behandeln mit Chromsäuregemisch in o-Benzoylbenzoësäure (Schmelzp.: 85 bis 87°) über; beim Oxydiren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 16). Chlor erzeugt, bei 110—120°, Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O$.

Dioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf 220—250° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 196). $\begin{matrix}OH.C_6H_4\\(OH.C_6H_3.CH_3)\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix} + H_2O = C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5.OH$ (Phenol). — Krystalle. Schmelzp.: 200°. Löslich in kochendem Wasser.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}O$. Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure (GR., C.).

Dimethylamidophenyltolylketon $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzoësäure, Dimethyl-o-Toluidin und P_2O_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 91). — Glänzende Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 350—360°.

2. m-**Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). — Flüssig. Siedep.: 305 bis 311°. Verändert sich nicht bei 8tägigem Kochen. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Benzyltolyl $C_7H_7.C_7H_7$.

3. **p-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 180—200° entstehen festes Para- und öliges Orthophenyltolylketon (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 538). Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4(CH_3)$ (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 982). Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und p-toluylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 810). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Toluol und etwas Zink auf 180—200° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243). Aus p-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2299). — *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Benzoësäure mit 4 Thln. Toluol, 4 Thln. P_2O_5 und 4 Thln. Sand 8—10 Stunden lang auf 200—220°, destillirt das Produkt und krystallisirt das bei 300—315° Siedende aus Aetheralkohol um (THÖRNER, *A.* 189, 84). Ausbeute: 1 Thl. p-Keton und 1,2 o-Keton. — Man behandelt Benzoylchlorid mit Toluol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET). — Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). Dimorph. Aus Benzoësäure und Toluol werden hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 55°, erhalten; durch Oxydation von p-Benzyltoluol monokline Krystalle, Schmelzp.: 59—60°. Schmilzt man einen hexagonalen Krystall und berührt ihn dann mit einem monoklinen, so erstarrt er sofort und schmilzt nun bei 59—60°. Die monoklinen Krystalle behalten, nach dem Schmelzen und Berühren mit einem hexagonalen Krystall, ihren früheren Schmelzpunkt (59—60°) (BODEWIG, ZINCKE, *J.* 1876, 2). Siedep.: 326,5° (i. D.). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 311—321° (ADOR, RILLIET). Wenig löslich in kaltem Ligroïn, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° in Benzol und p-Toluylsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoylbenzoësäure $C_7H_5O.C_6H_4(CO_2H)$ oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Phenyltolylcarbinol; beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen zwei Pinakoline $C_{28}H_{24}O$. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER) oder beim Glühen mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18) in p-Benzyltoluol über. Chlor und conc. Salpetersäure wirken substituirend.

p-Benzoylbenzylchlorid $C_{14}H_{11}ClO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—110° erhitztes, p-Phenyltolylketon (THÖRNER, *A.* 189, 89). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Prismen. Schmelzp.: 97—98°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether.. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung wird AgCl abgeschieden.

p-Benzoylbenzylenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in, auf 130—140° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Aether. $CHCl_3$ u. s. w. Geht bei längerem Kochen mit Aetzkali in p-Benzoylbenzoësäure über. Beim Erhitzen mit Silbernitrat und Alkohol auf 150—160° wird AgCl abgeschieden und daneben Silber reducirt (Bildung des Aldehyds $C_7H_5O.C_6H_4.CHO$?).

p-Benzoylbenzotrichlorid $C_{14}H_9Cl_3O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von (3 Mol.) Chlor in, auf 150—160° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—111,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, heifsem Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in kaltem Alkohol oder Eisessig. Sublimirbar. Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in p-Benzoylbenzoësäure. Dieselbe Zerlegung erfolgt ziemlich glatt beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180°. Geht beim Erwärmen mit PCl_5 über in das

Pentachloriderivat $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$. Rechteckige, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol u. s. w. Nicht sublimirbar. Geht beim Kochen mit Alkali oder beim Behandeln mit conc. Salpetersäure in p-Benzoylbenzoësäure über.

Nitrophenyltolylketon $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phenyltolylketon in kalter, rauchender Salpetersäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 983). Beim Erwärmen von p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (MILNE, *B.* 5, 685). — Breite Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Sublimirt leicht. In heifser Essigsäure, in Benzol und $CHCl_3$ leicht löslich.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O = C_6H_4(NO_2)p.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Dicke, gelbliche Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Aether. Giebt bei längerem Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure p-Nitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$.

Trinitrophenyltolylketon $C_{14}H_9(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Phenyltolylketon oder von Dinitrophenyltolylketon in Salpeterschwefelsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 165°. Nicht sublimirbar.

Amidophenyltolylketon $C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *Bildung.* Aus Nitrophenyltolylketon mit Zinn und Salzsäure (MILNE, *B.* 5, 685). — Wird aus den Salzen durch Natronlauge als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Säuren. Die Salze trocknen gummiartig ein.

4. **Phenylbenzylketon** (Desoxybenzoïn) $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und α-toluylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 490; 8, 756). Aus α-Toluylsäure, Benzol und P_2O_5 (ZINCKE, *B.* 9, 1771). Aus α-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1080). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ (ZININ, *A.* 119, 180; 126, 218) oder von Chlorobenzil $C_{14}H_{10}Cl_2O$ (ZININ, *A.* 149, 375) mit Zink und Salzsäure. Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub oder von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Wasser auf 180°; beim Behandeln von Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in der Kälte (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 59). Beim Behandeln von Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* 33, 35) oder mit alkoholischem KHS (JENA, *A.* 155, 87). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Bromstilben mit 4 Vol. Wasser 6 Stunden lang auf 180—190° und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Tafeln. Schmelzp.: 54—55°. Destillirt unzersetzt bei 310—315° (RADZISZEWSKI). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 180° in Stilben $C_{14}H_{12}$ und dann in Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ über. Wird von Natriumamalgam zu dem Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ und dann zu Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ reducirt. Das Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ entsteht auch beim Behandeln von Desoxybenzoïn mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (LIMPRICHT, SCHWANERT). Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ und p-Nitrobenzoësäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). PCl_5 erzeugt Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl$. Brom wirkt substituirend. Wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Bleibt Desoxybenzoïn mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali an der Luft stehen, so werden Benzoësäure und Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ gebildet. Erhitzt man beide Körper im Rohr auf 150°, so erhält man Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ und Diäthylcarbobenzoësäure $C_{18}H_{18}O_2$: $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{18}(OH) + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (L., SCH.).

Dichlordesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$ — s. Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Bromdesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}BrO = C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Desoxybenzoïn (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 68). — Warzen. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in Aether und in heißem Weingeist. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Desoxybenzoïn und HBr. Auch beim Vermischen mit alkoholischer Silberlösung wird alles Brom (als AgBr) abgeschieden.

Dibromdesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CO.CBr_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine ätherische Desoxybenzoïnlösung (L., Sch.; ZININ, *A.* 126, 221). — Prismen. Schmelzp.: 110—112° (L., SCH.). Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Löslich in 8 Thln. kochendem Alkohol (von 85%) (Z.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Benzil und HBr. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ über. Durch alkoholische Silberlösung wird alles Brom ausgefällt und Benzil gebildet.

Nitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. *Darstellung.* Man trägt in kleinen Antheilen (zu 1/3 g) Desoxybenzoïn in (5 Thle.) durch Eis abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) ein und fällt die Lösung mit Wasser. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (GOLUBEW, *Ж.* 11, 99). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 140—142°. Löst sich in 597 Thln. kaltem und 22,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr schwer löslich in kochendem Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig oder Toluol. Giebt mit alkoholischem Kali eine violette Färbung. Wird von CrO_3 zu Benzoësäure und p(?)-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dinitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Entsteht in 3 isomeren Modifikationen beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Desoxybenzoïn in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (GOLUBEW, *Ж.* 13, 23). — Man gießt die Lösung in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Aether nnd krystallisirt ihn, um beigemengtes Harz zu entfernen, zunächst aus Aether und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Dann löst man das Gemenge in kochendem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Alkohol und erhält, durch Abkühlen, zunächst große, gelbe Nadeln der γ-Modifikation. Man gießt ab und sammelt die später sich ausscheidenden kleinen Nadeln der α- und β-Modifikation, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die β- und γ-Modifikation entstehen nur in sehr kleiner Menge. — Dieselben drei Dinitrodesoxybenzoïne entstehen beim Auflösen des

harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des Mononitrodesoxybenzoïns in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48).

α-Modifikation. Kleine, gelbliche Nadeln. Löslich in 565 Thln. kalten und in 12 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in kochendem Aether. Schmelzp.: 112—114°. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoësäure.

β-Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in 780 Thln. kalten und in 24 Thln. kochenden Alkohols (von 95%). In kochendem Benzol oder Eisessig weniger löslich als die *α*-Modifikation. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisirte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisirtes Platinsalz der Formel $C_{14}H_{10}(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$ entspricht. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitrobenzoësäure, aber kein Isodinitrobenzil.

γ-Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in 1497 Thln. kalten und in 53 Thln. kochenden Alkohols. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisirte oberhalb 280° schmelzende Base. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure wird nur Isodinitrobenzil erhalten.

Amidodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ (GOLUBEW, *Ж.* 6, 114) oder von Nitrodesoxybenzoïn (GOBULEW, *Ж.* 11, 101) mit Zinn und Salzsäure. — Dünne Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Löslich in 302 Thln. kochenden Wassers, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 396 Thln. kalten Wassers. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt nicht bei 230°.

Diamidodesoxybenzoïn — s. *β*- und *γ*-Dinitrodesoxybenzoïn.

Benzamaron $C_{70}H_{58}O_4$. *Bildung.* Eine Lösung von 100 g Desoxybenzoïn und 100 g Aetzkali in 1 l Alkohol (von 90%) bleibt 14 Tage lang an der Luft stehen (ZININ, *Z.* 1871, 127). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. 1 Thl. löst sich in 157 Thln. kochendem und in 1130 Thln. kaltem Alkohol (von 97%), in 35 Thln. kochender Essigsäure. Unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Natron und Alkohol in Benzoësäure, Desoxybenzoïn und Amarsäure $C_{48}H_{42}O_6$. Beim Kochen mit Natron und homologen Alkoholen entstehen Homologe der Amarsäure, z. B. bei Anwendung von Isobutylalkohol Isobutylamarsäure $C_{50}H_{50}O_6$.

Oxyphenylbenzylketon (Benzoïn) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bittermandelöl, mit Cyankalium in Berührung, wandelt sich bald in das isomere Benzoïn um (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 276). Entsteht bei der Reduktion von Benzil (S. 1698) mit Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure oder mit $K_2S.C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. Bei der Oxydation von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$. — *Darstellung.* Man versetzt reines Bittermandelöl mit schwacher, alkoholischer Cyankaliumlösung (ZININ, *A.* 34, 186). Nach ZINCKE (*A.* 198, 151) erhitzt man 200 g reines (blausäurefreies) Bittermandelöl mit der Lösung von 20 g KCN (von 94—95%) in 800 g Weingeist (von 50%) kurze Zeit am Kühler und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Benzoïn wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etwas KCN erhitzt. — Sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 89). Zersetzt sich etwas bei der Destillation; liefert bei dreimal wiederholter Destillation viel Bittermandelöl und daneben Benzil, Desoxybenzoïn und Wasser. $3C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O + C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) $+ C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoïn) $+ H_2O$. Dieselben Produkte entstehen, wenn Benzoïn dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird (ZININ, *B.* 6, 1207). LIMPRICHT und JENA beobachteten, in letzterem Falle, nur die Bildung von Bittermandelöl und Benzol. Benzoïn ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Beim Glühen von Benzoïn mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und ein öliger Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT, JENA). Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen Desoxybenzoïn (ZININ, *A.* 126, 218) und daneben Desoxybenzoïnpinakon $C_{28}H_{24}(OH)_2$ und Hydrobenzoïn (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Natriumamalgam reducirt zu Hydrobenzoïn; lässt man Natriumamalgam auf eine stets sauer gehaltene Lösung einwirken, so entsteht daneben Desoxybenzoïnpinakon (GOLDENBERG); ZAGUMENNY (*Ж.* 7, 47) erhielt in letzterem Falle nur Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° wird Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ gebildet (GOLDENBERG). Wird von Chlor (LAURENT, *A.* 17, 88) oder Salpetersäure in Benzil $C_{14}H_{12}O$ übergeführt (ZININ). Chromsäuregemisch oder Chamäleonlösung oxydiren zu Bittermandelöl und Benzoësäure (ZINCKE, *B.* 4, 839). Benzoïn reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung (E. FISCHER, *A.* 211, 215). Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure übergeführt (LIEBIG, WÖHLER). Erhitzt man

Benzoïn mit alkoholischem Kali an der Luft, so entstehen Benzoësäure, wenig Benzilsäure, Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$ (LIMPRICHT, JENA) und Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336). Erhitzt man mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so werden Benzoësäure, Hydrobenzoïn und Aethylbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3$ gebildet. Wirkt sehr concentrirtes alkoholisches Kali bei 160° ein, so resultiren Benzoësäure, Stilben, ein Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Benzoïnpinakon?) und wenig Aethylbenzilsäure (L., J.) Verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° in ein Gemenge von Lepiden $C_{28}H_{20}O$, Benzil und einem Oel (ZININ). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). Fünfprocentige Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren ein und liefert Benzil, neben sehr wenig Lepiden (ZININ, *J.* 1880, 613). Vitriolöl wandelt Benzoïn in Benzil um (ZININ). Benzoïn verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ und Benzoïnimid $C_{14}H_{11}N$. Mit Anilin scheint, bei 200°, die Bittermandelölverbindung $C_6H_5.CH.NC_6H_5$ zu entstehen (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 356).

Aethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 2—3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° je 1 g Natrium mit 4 g Benzoïn und 20 ccm Alkohol (von 92%). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach 12 Stunden filtrirt. In das Filtrat geht nur Aethylbenzylsäure $C_{16}H_{16}O_3$ über. Den Filterinhalt löst man in Alkohol und erhält zunächst Krystalle von Hydrobenzoïn, dann von Benzoïnäthyläther und zuletzt von dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 96). — Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen.

Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzoïn (JENA, *A.* 155, 79; LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336) oder Acetylbenzoïn (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen von Benzilsäure auf 180° (JENA). — Kleine, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Salpetersäure kein Benzil.

Acetyläthyldibenzoïn $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_3O)O_4$. *Bildung.* Aus Aethyldibenzoïn und Acetylchlorid (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 145°.

Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali im Wasserbade, am Kühler (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 94). $2C_{14}H_{12}O_2 = C_{28}H_{22}O_3 + H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 157°.

Benzoïnacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *Bildung.* Aus Benzoïn und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 104, 120). — Monokline Prismen oder Tafeln (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). Schmelzp.: 75° (J., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Essigsäure, Benzoësäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoïn. Conc. Salpetersäure erzeugt zwei Nitroprodukte. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrobenzoïn.

Succinat $C_{32}H_{26}O_6 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, *B.* 5, 331; vrgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Benzoylchlorid (ZININ). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Thln. kochendem Alkohol (von 80%), leicht in Aether. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Benzilsäure.

Nitrobenzoïnbenzoat $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Benzoïnbenzoat in $1^1/_2$ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ZININ). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in 12 Thln. kochenden Alkohols.

Ammoniakderivate des Benzoïns (ERDMANN, *A.* 135, 181). 1. **Benzoïnam** $C_{28}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 26, 666). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt; im Filtrate befindet sich Benzoïnimid. Das Ausgeschiedene kocht man mit Alkohol aus, wobei etwas Lophin in Lösung geht. $2C_{14}H_{12}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O + 3H_2O$. — Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen über 120° in Bittermandelöl und Amarin. Benzoïnam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch NH_3 gefällt. Die saure, alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt.

Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak erhielt LAURENT (*Berz. Jahresb.* 18, 354) einen krystallisirten Körper, den er als Benzoïnamid $C_{21}H_{18}N_2$ bezeichnete. Derselbe scheint nur Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ gewesen zu sein.

2. **Benzoïnimid** $C_{14}H_{11}N$. *Bildung.* Ist in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Benzoïnams enthalten. $C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}N + 2H_2O$. — Gelb-

weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in salzsäurehaltigem Weingeist.

Lepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzil und einem Oele, bei 7—8-stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzoïn mit ($1^1/_2$ Thl.) bei + 8° gesättigter Salzsäure auf 130° (ZININ, *Z.* 1867, 313). Das Produkt der Einwirkung wird vom Oele und von Benzil durch Waschen mit Aether befreit. — Schuppen. Schmelzp.: 175°. Verdampft bei 220°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Alkohol, in 52 Thln. Aether bei 17°, in 28 Thln. kochendem Eisessig, in 8 Thln. kaltem Benzol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nicht angegriffen. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Ebenso wirkt Chlor; Brom erzeugt Dibromlepiden. Mit PCl_5 wird Dichlorlepiden erhalten.

Isolepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Oxylepiden (ZININ, *Ж.* 5, 20). Das Produkt wird mit Aether gewaschen, erst aus alkoholischem Kali und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether nimmt Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ auf. — Tafeln. Schmelzp.: 150°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in 18 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 394). Wird von alkoholischen Kali nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$ und von Natriumamalgam zu Tetrahydroisolepiden reducirt. Oxydationsmittel erzeugen Oxyisolepiden und zuletzt Benzophenon.

Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Isolepiden in 5—6 Thln. Eisessig mit Zinkstaub. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (ZININ, *J.* 1877, 394). — Kleine, rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 182°. Löslich in 12,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %). Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chromsäure und PCl_5 schwerer angegriffen als Isolepiden.

Tetrahydroisolepiden. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kochende, alkoholische Lösung von Isolepiden (ZININ). — Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als weiche, harzige Masse ab, die sich bald zu krystallinischen Klümpchen umbildet. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether. Wird von Chromsäure, in essigsaurer Lösung, schon in der Kälte, in Dihydroisolepiden übergeführt.

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}ClO$. *Bildung.* Bei 24stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dichorlepiden (DORN, *A.* 153, 355). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung von Lepiden in Essigsäure wird nadelförmiges Oxylepiden gebildet (ZININ, *Ж.* 7, 333). Dichlorlepiden entsteht nur beim Erhitzen gleicher Theile Lepiden und PCl_5 (ZININ, *Ж.* 5, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kochender Essigsäure, in 66 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), leicht in Aether.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden oder Oxylepiden und beim Behandeln von Dichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink entsteht nach DORN (*A.* 153, 355) ein Dichlorlepiden, das in Nadeln oder Spiefsen krystallisirt, bei 156° schmilzt und sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether löst. Von Natriumamalgam wird es in Chlorlepiden übergeführt. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Dichlorlepiden von ZININ.

Isodichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrodichloroxylepiden, beim Kochen einer Lösung von nadelförmigem Dichloroxylepiden (Schmelzp.: 202°) (ZININ, *Ж.* 7, 331) oder von schwer löslichem Dichloroxylepiden in Essigsäure mit Zink (ZININ, *Ж.* 7, 194). — Nadeln. Schmelzp.: 166°. Löslich in 174 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 12,5 Thln. kochender Essigsäure. Löslich in Aether. Geht bei der Oxydation in nadelförmiges Dichloroxylepiden über.

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. *Bildung.* Aus Oxylepiden und überschüssigem PCl_5 bei 200° (DORN, *A.* 155, 355). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 186°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. *Bildung.* Aus Dichloroxylepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 80—99°.

Oktochlorlepidin $C_{28}H_{12}Cl_8O$. *Darstellung.* Aus Dichlorlepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Orangegelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 97°.

Dibromlepiden $C_{28}H_{18}Br_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure mit Brom (ZININ, *Z.* 1867, 315). Entsteht, neben Hydrodibromoxylepiden, beim Behandeln von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ,

Ж. 7, 330). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 190° (ZININ), 185° (BERLIN, *A.* 155, 131). Löslich in 410 Thln. Alkohol (von 94 %), in 44 Thln. kochender und in 66 Thln. kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,0659), in 50 Thln. Aether.

Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Nadelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation von Lepiden mit Salpetersäure (ZININ, *Z.* 1867, 314). Beim Behandeln von Thionessal (BERLIN, *A.* 153, 131) oder von Tolallylsulfür (DORN, *A.* 153, 352) mit HCl und $KClO_3$. Beim Digeriren von Benzoïn mit verd. Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — *Darstellung.* Man löst 1 Thln. Lepiden in 10 Thln. kochender Essigsäure und fügt dann ein Gemisch 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu (ZININ). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Löslich in 200 Thln. kochendem Alkohol (von 94 %) und in 22 Thln. kochender Essigsäure. Leicht löslich in Benzol. Geht beim Erhitzen auf 340° über in oktaëdrisches und in tafelförmiges Oxylepiden; letzteres entsteht in überwiegender Menge. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure wird es zu Lepiden reducirt. Ebenso wirken Jodwasserstoff (BERLIN) und Zinkstaub, während Natriumamalgam ohne Wirkung ist (DORN). In essigsaurer Lösung entsteht aber durch Natriumamalgam Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$ (ZININ). PCl_5 erzeugt Dichlorlepiden. Beim Erhitzen von Oxylepiden mit Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ und Wasser auf 150° werden Lepiden und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 338).

Tafelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigem Oxylepiden auf 340°. Das Produkt wird zunächst aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren erst Tafeln und dann mikroskopische Oktaëder (ZININ, Ж. 5, 16). — Tafeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), in 1 Thl. kochender Essigsäure. Leicht löslich in heißer, alkoholischer Kalilösung (Unterschied von oktaëdrischem Oxylepiden); das Oxylepiden geht hierbei in Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ über. Zink ist ohne Wirkung auf eine essigsaure Lösung von tafelförmigem Oxylepiden. Mit PCl_5 entsteht, bei 200°, Chloroxylepiden.

Oktaëdrisches Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigen Oxylepiden auf 340° entstehen nur 2% oktaëdrisches Oxylepiden. In grösserer Menge erhält man es beim Kochen von nadelförmigen Oxylepiden mit alkoholischem Kali. Es ist die beständigste Form des Oxylepidens (ZININ, Ж. 5, 16). — *Darstellung.* Man kocht (12—15 Stunden lang) 20 Thle. nadelförmiges Oxylepiden mit 300 Thln. Alkohol (von 95%) und 15 Thln. Aetznatron am Kühler, wäscht das Produkt mit Alkohol, Wasser und Aether und krystallisirt es aus Essigsäure um (ZININ, Ж. 7, 186; *J.* 1875, 409). — Gelbliche, mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.: 232°. Löslich in 76 Thln. kochender Essigsäure. Fast unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden völlig in tafelförmiges Oxylepiden über. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird es zu Hydrooxylepiden und Lepiden reducirt. Von einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure wird es zu Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung.

Alle drei isomeren Oxylepidene liefern bei der trockenen Destillation dasselbe Isolepiden und daneben Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ (S. 1687).

Oxyisolepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation von (3 Thln.) Isolepiden, gelöst in (40 Thln.) Essigsäure, mit einer Lösung von (3 Thln.) CrO_3 in (30 Thln.) Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 395). — Kurze, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Löslich in 40 Thln. kochendem und in 600 Thln. kaltem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Verwandelt sich mit Zink und Essigsäure in Dihydroisolepiden. Bei der Oxydation mit Chromsäure, in essigsaurer Lösung, entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoësäure und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Isomere Oxyisolepidene. Beim Kochen von Oxyisolepiden mit einer zur Lösung unzureichender Menge von Alkohol oder alkoholischem Kali entsteht „keilförmiges Oxyisolepiden," das bei 162° schmilzt. Erhitzt man dasselbe über seinen Schmelzpunkt, oder destillirt man gewöhnliches Oxyisolepiden, so entsteht ein drittes Oxyisolepiden, das aus Eisessig in rhombischen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 152,5°, löst sich in 13,5 Thln. kochender Essigsäure und in 80 Thln. kochendem Alkohol.

Chloroxylepiden $C_{28}H_{19}ClO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von tafelförmigem Oxylepiden mit (1 Thl.) PCl_5 und (½ Thl.) PCl_3 auf 180—200° (ZININ, Ж. 5, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 185°. 1 Thl. löst sich in 22,8 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Lepiden mit 4 Thln. PCl_5 auf 100—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (ZININ, Ж. 5, 23). Bei der Oxydation von nadelförmigem Dichlorlepiden (Schmelzp.: 169°) (ZININ, *J.* 1876, 426; Ж. 7, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. 1 Thl. löst sich in 146 Thln. kalter und in 13,7 Thln. kochender Essigsäure, in 90 Thln. kochendem Aether.

Geht beim Kochen mit Zink und Essigsäure in ein Gemenge von Dichlorlepiden und Hydrodichlorlepiden über.

Wird Dichloroxylepiden nahe zum Sieden erhitzt, so geht es in zwei isomere Modifikationen über, die man durch Aether trennt. Die in Aether „leicht lösliche" Modifikation bildet das Hauptprodukt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen als weiches Harz aus. Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge geht sie in Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{22}Cl_2O_3$ über. — Das „wenig lösliche" Dichloroxylepiden stellt man am besten dar durch (20—24 stündiges) Kochen von (20 Thln.) nadelförmigem Dichloroxylepiden mit (15 Thln.) Aetznatron und (200 Thln. Alkohol). Es bildet ein körniges Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether und löst sich in 36 Thln. kochender Essigsäure. Schmelzp.: 230°. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink geht es in Dichlorlepiden über (ZININ, Ж. 7, 191).

Beim Behandeln von Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$ mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhielt DORN (*A.* 153, 353) ein Dichloroxylepiden, das in kleinen Nadeln krystallisirte, bei 178° schmolz und sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol und Eisessig löste. Von alkoholischem Kali wurde es bei 150° nicht angegriffen, auch Natriumamalgam war, auf die alkoholische Lösung, ohne Wirkung. Mit Essigsäure und Zink entstand Dichlorlepiden (Schmelzp.: 156°) und mit Jodwasserstoffsäure bei 100° Dichlorlepiden, Lepiden und Oxylepiden.

Dibromoxylepiden $C_{28}H_{18}Br_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine essigsaure Lösung von Dibromlepiden oder beim Behandeln von nadelförmigem Oxylepiden mit Brom (ZININ, Ж. 7, 329; *J.* 1876, 425). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Löslich in 40 Thln. kochender Essigsäure. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in zwei isomere Dibromoxylepidene über, von denen das eine harzartig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und durch alkoholisches Kali in Dibromoxylepidensäure übergeht. Das andere „wenig lösliche Dibromoxylepiden" entsteht auch beim Kochen von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge alkoholischen Kalis. Es krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, rhombischen Tafeln, die bei 239° schmelzen und, darüber erhitzt, in das harzige Isomere übergehen. Das „wenig lösliche" Dibromoxylepiden ist in Aether fast unlöslich, es löst sich in 66 Thln. Essigsäure und in 1000 Thln. kochenden Alkohols (von 95%).

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf das nadelförmige oder wenig lösliche Dibromoxylepiden werden Dibromlepiden (Schmelzp.: 190°) und Hydrodibromoxylepiden gebildet.

Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Lepiden, beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit Essigsäure und Zink. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether, der nur das Lepiden aufnimmt. Dieselben Produkte werden gebildet bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von nadelförmigem Oxylepiden (ZININ, Ж. 7, 188; *J.* 1875, 409). — Lange, flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 251°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in 112 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodichloroxylepiden $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorlepiden, bei längerem Kochen von „wenig löslichem" Dichloroxylepiden mit Zink und Essigsäure. Leichter gewinnt man diese Körper beim Kochen von 1 Thl. nadelförmigem Dichloroxylepiden mit 20 Thln. Alkohol und Natriumamalgam unter beständigem Zusatz von Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 195; *J.* 1875, 413). — Flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 261°. Vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in 205 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodibromoxylepiden $C_{28}H_{20}Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromlepiden, beim Behandeln von nadelförmigem oder wenig löslichem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 330; *J.* 1876, 425). — Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in 172 Thln. kochender Essigsäure.

Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 25 Thln. nadelförmigem Oxylepiden und 20 Thln. Essigsäure mit einer Lösung von 12—15 Thln. CrO_3 in 150 Thln. Eisessig (ZININ, Z. 1871, 483). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 95%). Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure und Benzil. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Desoxybenzoïn und Benzoësäure: $C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5O_2.K$.

Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 190; *J.* 1875, 410). —

Blättchen. Schmelzp.: 164°. Löslich in 10 Thln. kochendem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich in Aether schwerer als in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali (Unterschied von der isomeren Verbindung).

Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von tafelförmigem Oxylepiden in heifser, alkoholischer Kalilauge (ZININ, Ж. 5, 18). — Die Säure fällt aus der alkoholischen Lösung harzartig aus. Sie löst sich leicht in Aether, viel weniger in Alkohol (in 3,5 Thln. kochendem Alkohol von 95%) und krystallisirt daraus in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 196°, dabei in harziges Oxylepiden übergehend; aus der Lösung dieses Harzes in Alkohol oder Aether krystallisirt nur tafelförmiges Oxylepiden.

Isooxylepidensäure. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. Man zieht das Destillationsprodukt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure gefällt (ZININ, *J.* 1877, 397). — Krystalle. Schmelzp.: 166°. Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzigem, leicht löslichem Dichloroxylepiden in kochendem, alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, 191; *J.* 1875, 411). — Rhombische Blättchen (aus Essigsäure). 1 Thl. löst sich in 16 Thln. kochender Essigsäure. Schmelzp.: 182°. Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht dann in harziges Dichloroxylepiden über.

Dibromoxylepidensäure $C_{28}H_{20}Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzartigem Dibromoxylepiden in alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, 330; *J.* 1876, 425). — Hexagonale Blättchen (aus Essigsäure).

Thionessal (Thiolepiden) $C_{28}H_{20}S$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Thiobenzaldehyd (LAURENT, *A.* 52, 354), von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94), von Benzylidensulfid (aus $C_6H_5.CHCl_2$ und Schwefelkalium) (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid und fängt das bei 360—460° Siedende getrennt auf. Es wird rektificirt und das bei 440—460° Uebergehende zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (FORST, *A.* 178, 376). — Nadeln. Schmelzp.: 184° (FORST). Sublimirt unverändert. Ziemlich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. Wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Oxylepiden (FLEISCHER; DORN, *A.* 153, 352). PCl_5 erzeugt Dichlorthionessal. Rauchende Salpetersäure wirkt zunächst substituirend, dann oxydirend: man erhält einen Nitrokörper $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und schliefslich p-Nitrobenzoësäure (FLEISCHER). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$ (FLEISCHER).

Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit 2 Mol. PCl_5 (DORN, *A.* 153, 350). Daneben entsteht $C_{28}H_{19}Cl$. Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um. — Körnig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Verwandelt sich beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ in Dichloroxylepiden.

Tetrachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit überschüssigem PCl_5, im Rohr, auf 150—165° (DORN). — Krystallinisch.

Tribromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Thionessal mit Bromwasser (FLEISCHER, *A.* 144, 194). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265—270°. Wird von kochender, alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen.

Tetrabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *Bildung.* Aus Tribromthionessal und Brom (FLEISCHER). — Völlig unlöslich in Alkohol, Aether und Petroleum.

Tetranitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (LAURENT; FLEISCHER, *A.* 144, 197). — Amorphes Pulver. Schmilzt über 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in viel siedendem Petroleum.

Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Thionessal mit rauchender Salpetersäure (FLEISCHER). Es entstehen mehrere, anscheinend isomere, Verbindungen, die unlöslich in Soda sind und sich in Alkohol oder Aether in verschiedenem Mafse lösen.

Bromnitroderivate. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tribromthionessal mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Bromnitroderivate. Wasser fällt aus der Lösung ein schwefelgelbes Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, das sich schwer in heifsem Alkohol löst und daraus kaum krystallinisch wieder ausscheidet. In der salpetersauren Flüssigkeit bleibt eine Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ gelöst, die in Wasser, Alkohol und Aether

leicht löslich ist und bei 180° schmilzt. Ihr Baryumsalz $C_{28}H_{18}Br_2(NO_2)_4O_4.Ba_2 + 8H_2O$ bildet kleine gelbliche Warzen (FLEISCHER).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Schwefelsäure (FLEISCHER, *A.* 144, 202). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfließlich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_4)_2$. Krusten, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 140°). Nadeln oder Blättchen, äußerst löslich in Wasser.

Tolallylsulfür (Dithiooxylepiden) $C_{28}H_{20}S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Stilben und Thionessal, bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid, Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94) oder von Benzylidensulfid (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid, fängt das bei 330—360° Siedende getrennt auf und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol (FORST, *A.* 178, 374) oder aus Essigäther (DORN, *A.* 153, 352) um. — Blättchen. Schmelzp.: 172—173°; Siedep.: 350—360° (i. D.) (FORST). In heißem Alkohol schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löslich in Ligroïn, noch leichter in $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (FORST; vrgl. BARBIER, *B.* 7, 1036). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Benzoësäure. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird Tolallylsulfür in Oxylepiden übergeführt (DORN).

Sulfid $C_{14}H_8S_2$ oder $C_{28}H_{14}S_4$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Chlorbenzylsulfid $(C_6H_4Cl.CH_2)_2S$ (PAULY, *A.* 167, 187). $2C_{14}H_{12}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4Cl.CH_3 + 2HCl$. — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Eisessig; sehr leicht in Aether, Benzol und CS_2.

Pikrat $C_{14}H_8S_2$. $2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Trichlorsulfid $C_{14}H_5Cl_3S_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Sulfids mit HCl und $KClO_3$ (PAULY). — Rothe Flocken aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Dibromsulfid $C_{14}H_6Br_2S_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids mit Brom und Wasser auf 180° (P.). — Krystallinische Krusten, schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in siedendem Benzol.

Dinitrosulfid $C_{14}H_6(NO_2)_2S$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen des Sulfids mit conc. Salpetersäure (P.). — Gelbes Pulver, kaum löslich in heißem Alkohol und Aether.

Monosulfid $C_{14}H_8S$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit metallischem Natrium (P.). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Weingeist.

Hydrosulfid $C_{14}H_{10}S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Benzollösung des Disulfids, unter Zusatz von Salzsäure (P.). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ist Tolallylsulfür (?).

Trioxyphenylbenzylketon $C_{14}H_{12}O_4$. **p-Dimethyläther** (Anisoïn) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit alkoholischem Cyankalium (ROSSEL, *A.* 151, 33). — *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang 10 g Anisaldehyd mit 8 g Wasser, 12 g Alkohol und 2 g KCN, fügt dann 2 g KCN hinzu und kocht noch 1½—2 Stunden lang. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (BOESLER, *B.* 14, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl zur blassgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurroth wird (charakteristisch). Liefert bei der Oxydation mit FEHLING'scher Lösung Anisil und mit Salpetersäure Anissäure.

3. Ketone $C_{15}H_{14}O$.

1. **Dibenzylketon** $CO.(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von α-toluylsaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 560). — Schmelzp.: 30°; Siedep.: 320—321°. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht Dibenzylmethan $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$ (?) (GRAEBE, *B.* 7, 1627).

2. **Benzyl-p-Tolylketon** (p-Methyldesoxybenzoïn) $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (MANN, *B.* 14, 1646). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 107,5°; siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Wird von Natrium und Alkohol zu Benzyltolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ reducirt; gleichzeitig wird eine Säure $C_{19}H_{20}O_2$ gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (bei 160°) Benzyl-p-Tolylmethan $C_{15}H_{16}$.

3. **Di-p-Tolylketon** $CO.(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-toluylsaurem Calcium (FUCHS, *B.* 6, 1255). — Wird von 10 procentiger Chromsäurelösung nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht die Säure $C_{15}H_{12}O_3$ = $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. — Offenbar identisch mit Dimethylbenzophenon.

4. **Dimethylbenzophenon** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1183); ebenso aus Dimethylphenyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) und aus Ditolyläthylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$ (HEPP, *B.* 7, 1414). Aus Toluol, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2174). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 333—333,5° bei 725 mm (A., C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Holzgeist, absolutem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Aceton, conc. Schwefelsäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) in den Alkohol $C_{15}H_{16}O$ über. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zwei Säuren: $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{15}H_{10}O_5$. Liefert beim Kochen mit festem Aetzkali p-Toluylsäure. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ über (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2303.

5. **Keton** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Derivate $C_{15}H_{13}ClO$ und $C_{15}H_{12}Br_2O$ — s. Ketone $C_{15}H_{12}O$ S. 1692.

4. Ketone $C_{16}H_{16}O$.

1. **Methyldiphenylaceton** $\frac{(C_6H_5)_2}{CH_3}>C.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Zink und Salzsäure, neben isomeren Ketonen (?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—41,5°. Siedep.: 310—311° (i. D.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und in heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Essigsäure und den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. Bei der Oxydation entstehen Methyldiphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$, Benzophenon und etwas Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methyläthyldiphenylmethan $C_{16}H_{18}$ gebildet.

2. **Dimethyldiphenylketon** $C_6H_5.CO.C\begin{smallmatrix}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ oder $\frac{C_6H_5}{CH_3}>CH.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 340—345° (i. D.). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und heifsem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über. Wird von Säurechloriden nicht angegriffen; verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 2 Mol. Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° entstehen Benzoësäure und ein Oel ($C_6H_5.C_3H_7$?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 642).

3. **Keton** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Benzoylbenzoësäure u. a. Körpern, bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{18} = C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 811). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°.

5. Ketone $C_{17}H_{18}O$.

1. **Dixylylketon** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CO$. *Bildung.* Aus Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, $COCl_2$ und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —60°. Siedep.: 340°. Zerfällt bei längerem Kochen in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. Bei mehrstündigem Kochen mit Kali entsteht eine Säure $C_9H_{10}O_2$.

2. **Phenylcymylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoësäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 546); beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1244). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 340°.

3. **Durylbenzoyl** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit überschüssigem Benzoylchlorid und Chloraluminium bei 120° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 372). — Schmelzp.: 119°; Siedep.: 343—343,5°. Zersetzt sich beim Schmelzen mit Kali in Durol und Benzoësäure. Wird von HJ zu Durylbenzyl $C_{17}H_{20}$ redulirt. Giebt beim Behandeln mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}O_4$, eine zähflüssige Säure $C_{11}H_8O_{10}$ (?) und eine in Wasser fast unlösliche, destillirbare, bei 180° schmelzende Säure, die aus Alkohol in Nadeln krys-

tallisirt. Mit verd. Salpetersäure entstehen Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5$ und zwei in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562).

Pentabromdurylbenzoyl $C_{17}H_{13}Br_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromdurol, beim Zusammenbringen von Durylbenzoyl mit Brom (FR., C., A.). — Nadeln. Schmelzp.: 224—225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

6. Keton $C_{20}H_{24}O$.

Desoxycuminoïn $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminol mit alkoholischer Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* 14, 325). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2 = C_3H_7.C_6H_4CH(OH).CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O, 2 g reinem Cyankalium und 20 g Alkohol (BOESLER, *B.* 14, 324). Die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoïn giebt beim Kochen mit 3 g KCN noch Cuminoïn. — Nadeln. Schmelzp.: 98° (B.); 101° (WIDMANN, *B.* 14, 609). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung. Wird von trocknem Chlor zu Cuminil oxydirt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Hydrocuminoïn und bei 186—194° schmelzende Krystalle (eines Pinakons ?).

Nach RAAB (*B.* 10, 55) entstehen bei der Oxydation von Hydrocuminoïn bei 138° schmelzende Krystalle eines Cuminoïns $C_{20}H_{24}O_2$ (?).

Acetat $C_{22}H_{26}O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_2$. Glänzende, schiefe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünnter, alkolischer Lösung). Schmelzp.: 75°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol (WIDMANN).

CXCVIII. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

1. Diphenylenketon $C_{13}H_8O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>CO$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe (1, 2, 3, 4, 5 und 1', 2', 3', 4', 5'), verbunden über CO]. *Bildung.* Bei der Destillation von Diphensäure mit Kalk. $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H = (C_6H_4)_2CO + CO_2 + H_2O$ (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 373). Bei der Oxydation von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH.OH$ (BARBIER). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch alkalische Chamäleonlösung (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Thl. Diphensäure mit 2 Thln. CaO, bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Produkt wird aus Alkohol (von etwa 45 %) umkrystallisirt (SCHMITZ, *A.* 193, 117). — Grofse, gelbe Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol); Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt sehr langsam zu Phtalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 213). Geht beim Schmelzen mit Kali in Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ über. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$.

Nitrodiphenylenketon $C_{13}H_7NO_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_3(NO_2)}\!>CO(NO_2 = 3)$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diphenylenketon in abgekühlte rauchende Salpetersäure (SCHULTZ, *A.* 203, 103). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrodiphenylenketon $C_{13}H_6N_2O_5 = (C_6H_3.NO_2)_2.CO(NO_2:NO_2 = 3:3^1)$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Diphenylenketon mit rauchender Salpetersäure. Bei der Oxydation von Dinitrofluoren $(C_6H_3NO_2)_2.CH_2$; beim Behandeln von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ mit conc. Salpetersäure; bei der Oxydation von Dinitrodiphenylenglykolsäure $(C_6H_3.NO_2)_2.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ). — Lange, feine, hellgelbe Nadeln (aus

Eisessig): Schmelzp.: 290°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Xylol. Liefert bei der Reduktion (mit Sn und HCl) eine krystallisirte Base.

Disulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_7 = (C_6H_3.SO_3H)_2.CO$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylenketon mit Vitriolöl auf 250—260° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 345). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$. — $Ca.C_{13}H_6S_2O_7$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7 = [(OH)_3.C_6H]_2CO$. *Bildung.* Beim Kochen (5 Minuten lang) von Ellagsäure mit sehr conc. Kalilauge. $C_{14}H_6O_8 + H_2O = C_{13}H_8O_7 + CO_2$ (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1247). Man säuert das Produkt mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 250° ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht in Alkohol. In ganz verdünnten Lösungen entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung und in conc. Lösungen ein blauschwarzer Niederschlag. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Eine wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von sehr wenig Aetzkali gelbbraun; beim Schütteln geht die Färbung in Carmin über. In alkoholischer Lösung entsteht durch Kali ein grüner Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe löst. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren.

Carbodiphenylen $C_{13}H_8O = CO(C_6H_4)_2$ (?) — s. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{11}$ S. 1626.

2. Keton $C_{14}H_{10}O$.

Oxanthranol (Anthrahydrochinon) $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH.(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 126). Die Lösung wird bei möglichstem Luftabschluss durch eine Säure gefällt. — Sehr unbeständig. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Anthrachinon. — Die Alkylderivate entstehen durch Behandeln von Oxanthranol mit Natron und Alkylbromiden, oder auch durch Oxydation der Alkylanthracenhydrüre $R.C_{14}H_{11}$ mit CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte (LIEBERMANN, *A.* 212, 83).

Derivate: LIEBERMANN, *A.* 212, 65.

Methyloxanthanol $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).OH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Darstellung.* Wie der Isoamyläther (LIEBERMANN.) — Krystalle. Schmelzp.: 187°. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Anthracendihydrür. Wird von PCl_5 nicht angegriffen und auch nicht durch Zinkstaub und Alkali.

Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5).OH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Oxanthranol mit Natron und Aethyljodid. — Rhombische Nadeln oder Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalien; geht aber beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak in Aethylhydroanthranol $C_{16}H_{16}O$ über. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure glatt Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$. Die Darstellung eines Acetylderivates gelingt nicht. Salpetersäure wirkt nitrirend; mit Eisessig und Brom entsteht ein krystallisirter Körper $C_{16}H_{12}Br_2O$, der bei 123° schmilzt und beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon liefert.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O$. *Bildung.* Wurde einmal erhalten bei der Destillation von öligem Oxanthranol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (L.). — Lange Nadeln (aus Essigsäure).

Chlorid $C_{16}H_{13}ClO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)Cl\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Aus dem Aethylderivat und PCl_5 (LIEBERMANN). — Rhombische, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Aethyloxanthranol.

Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(C_4H_9)O_2$. *Darstellung.* Wie die Isoamylverbindung (LIEBERMANN). — Derbe Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°.

Chlorid $C_{18}H_{17}OCl$. Krystalltafeln. Schmelzp.: 78°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Isobutyloxanthranol.

Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_{14}H_9(C_5H_{11})O_2$. *Darstellung.* 120 g mit Alkohol (von 25%) schwach durchfeuchtetes Anthrachinon werden 12 Stunden lang mit 180 g KOH, 5 l Wasser, 250 g Zinkstaub und 100 g Isoamylbromid gekocht. Dann destillirt man das Isoamylbromid ab, entfärbt den Rückstand durch Schütteln mit Luft, filtrirt und zieht den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Anthrachinon. Die alkoholische Lösung fällt man mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und giebt Ligroïn hinzu (LIEBERMANN).

— Monokline Krystalle (aus einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Wird von HJ zu $C_{19}H_{22}$ reducirt. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl in den Körper $C_{19}H_{14}O$ über. Liefert mit Eisessig und Brom bei 119° schmelzende Krystalle $C_{19}H_{18}Br_2O$.

Verbindung $C_{19}H_{14}O$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von Isoamyloxanthranol mit Vitriolöl (L.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth und fluorescirt zinnoberroth. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinoncarbonsäure und in NH_3 unlösliche Krystalle $C_{19}H_{12}O_4$, die bei 157° schmelzen. Wird von HJ und Phosphor in den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ übergeführt (LIEBERMANN).

Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85° (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 459).

Acetat $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_8O_2.C_2H_4O$. Krystalle. — Es scheint auch ein **Diacetat** zu existiren (L.).

Nitrosooxanthranol — s. S. 1264.

Dinitroäthyloxanthranol $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_{14}H_7(C_2H_5)(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kalten, essigsauren Lösung von Aethyloxanthranol mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure (L.). — Kleine Nadeln.

3. Benzylidenacetophenon (Zimmtsäurephenylketon) $C_{15}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH:CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Bittermandelöl und Acetophenon mit Salzsäuregas oder beim Erhitzen dieses Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160°; beim Eintröpfeln von Vitriolöl in ein Gemisch von Bittermandelöl, Acetophenon und Eisessig (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{15}H_{12}O + H_2O$. — Grofse, durchsichtige, hellgelbe, rhombische Prismen (aus Ligroïn), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 57—58°. Siedet fast unzersetzt bei 345—348°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Benzoësäure und wenig Benzoylameisensäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) auf 200° zum Theil in Bittermandelöl und Acetophenon. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° zu Dibenzylmethan $C_{15}H_{16}$ reducirt.

Hydrochlorid $C_{15}H_{13}ClO = C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Acetophenon (CL., CL.). — Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°, unter Bildung von Benzylidenacetophenon. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Bromid $C_{15}H_{12}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung des Ketons $C_{15}H_{12}O$ in $CHCl_3$ (CL., CL.). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

CXCIX. Keton $C_nH_{2n-20}O$.

Dibenzylidenaceton $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5.CH:CH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 2 Mol. Bittermandelöl und 1 Mol. Aceton (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 350, 2461; vrgl. BAEYER, *A. Spl.* 5, 82; G. SCHMIDT, *B.* 14, 1460). Entsteht, neben viel Benzylidenaceton $CH_3.CO.C_8H_7$, beim Versetzen eines Gemisches von Bittermandelöl und Aceton mit Natronlauge (CLAISEN, *B.* 14, 2470). $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. Benzylidenaceton (7 Thle.), gelöst in (150 Thln.) Alkohol und (200 Thln.) Wasser, verbindet sich mit (5 Thln.) Benzaldehyd, auf Zusatz von (20 Thln. 10-procentiger) Natronlauge quantitativ zu Dibenzylidenaceton (CLAISEN). — *Darstellung.* Man tröpfelt in ein stark abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Benzaldehyd, 6 Thln. Aceton und 40 Thln. Essigsäure 30 Thle. H_2SO_4, lässt 6—8 Stunden in Eiswasser stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den mit Natron gewaschenen Niederschlag aus Aether um (CL., CL., *B.* 14, 2460). — Monokline Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 112°. Zersetzt sich gröfstentheils bei der Destillation. Leicht löslich in $CHCl_3$, viel schwerer in Aether und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit tieforangerother Farbe. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit rauchender Salzsäure, dunkelzinnoberroth.

Bromid $C_{17}H_{14}Br_4O = (C_6H_5.CHBr.CHBr)_2.CO$. *Darstellung.* Man giefst Brom in eine Lösung des Ketons in $CHCl_3$ (CL., CL., *B.* 14, 2461). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 206—208°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

CC. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.

1. Phenylnaphtylketone $C_{17}H_{12}O = C_6H_5.CO.C_{10}H_7$. 1. α-Verbindung. *Bildung.* Entsteht, neben β-Phenylnaphtylketon, beim Eintragen von Zinkstückchen in ein siedendes Gemenge von Benzoylchlorid und Naphtalin (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1238). $C_6H_5.COCl + C_{10}H_8 = C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + HCl$. Das Produkt wird destillirt und das oberhalb 300° Siedende aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Entsteht, ebenfalls neben β-$C_6H_5.CO.C_{10}H_7$, beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit P_2O_5 auf 200—220°; beim Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Benzol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 541). — Prismen. Schmelzp.: 75,5°. Löslich in 41 Thln. absolutem Alkohol bei 12° (K., M.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° in Naphtalin und Benzoësäure (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1246).

2. β-Verbindung. Entsteht, neben α-Phenylnaphtylketon, beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und Benzoësäure mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ) oder beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Benzoylchlorid mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1239). Beim Erhitzen eines Gemenges von β-Naphtoësäure und Benzol mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 82°. Löslich in 49 Thln. absolutem Alkohol bei 12° (K., M.). Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Naphtalin und Benzoësäure.

2. Benzylnaphtylketon $C_{18}H_{14}O = C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von α-Toluylsäurechlorid und Naphtalin mit Chloraluminium. $C_6H_5.CH_2.COCl + C_{10}H_8 = C_{18}H_{14}O + HCl$ (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HJ zu Benzylnaphtylmethan $C_{18}H_{16}$ reducirt.

CCI. Ketone $C_nH_{2n-24}O$.

Ketone $C_{19}H_{14}O$.

1. **Benzoyldiphenyl** $C_{12}H_9.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoyldiphenyl beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (WOLF, *B.* 14, 2032). — Krystalle. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und in heißem Alkohol (Unterschied vom Dibenzoyldiphenyl).

2. **p-Phenylbenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Stehenlassen der essigsauren Lösungen von p-Benzyldiphenyl $C_{19}H_{16}$ und (der theoretischen Menge) CrO_3 (GOLDSCHMIDT, *M.* 2, 437). — Atlasglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform und Benzol. Wird von Natriumamalgam leicht zu p-Benzyldiphenyl reducirt. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

Resaurin $C_{19}H_{14}O_6 = [C_6H_3(OH)_2]_2.C\langle {O \atop C_6H_3(OH)} \rangle$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Ameisensäure mit 2 Thln. Resorcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 547). Man bringt die Schmelze in Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol (von 50%) um. Siehe Resorcin und Oxalsäure S. 1332. — Hellziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt nicht.

CCII. Ketone $C_nH_{2n-26}O$.

Keton $C_{20}H_{14}O$.

Phenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = CO\langle {C_6H_4 \atop C_6H_4} \rangle C(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylanthranol $C_6H_4\langle {C(C_6H_5) \atop C(OH)} \rangle C_6H_4$ mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (BAEYER, *A.* 202, 58). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in heißem

Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Phenoxylxanthranol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Spitze, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv purpurrother Farbe. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure zu Phenylanthranol reducirt.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 194—196° (BAEYER).

Benzolderivat $C_{26}H_{18}O$. *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von Phenyloxanthranol in Vitriolöl mit Benzol und Fällen mit Wasser (BAEYER). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol).

Tetramethyldiamidophenyloxanthranol — s. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ S. 1511.

Oxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\right\rangle C\left\langle{OH \atop C_6H_4.OH}\right.$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyphenylanthranol $C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop C.C_6H_4(OH)}\right\rangle C_6H_4$ mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbliche Krystalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, jene in Vitriolöl intensiv rothviolett. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 207° (PECHMANN).

Phenolphtalideïn (Dioxyphenyloxanthranol) $C_{20}H_{14}O_4 = CO\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(OH)}\right\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Phenolphtalidin $C_6H_4\left\langle{C(C_6H_4.OH) \atop C(OH)}\right\rangle C_6H_3(OH)$ wird durch Oxydation, in saurer oder alkalischer Lösung, in Phenolphtalideïn übergeführt. $C_{20}H_{14}O_3 + O = C_{20}H_{14}O_4$ (BAEYER, *A.* 202, 100). — *Darstellung.* Das aus 20 Thln. Phenolphtalin bereitete Phenolphtalidin löst man in verd. Natronlauge, setzt K_2MnO_4 hinzu (gebildet durch Zusatz von Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Thln. $KMnO_4$), zerstört nach 1/2 stündigem Stehen das überschüssige Kaliummanganat durch Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4. Der Niederschlag wird erst aus Essigsäure und dann aus (5 Thln.) Alkohol umkrystallisirt (unter Zusatz von Thierkohle). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); kleine, monokline Tafeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl zeigt drei charakteristische Absorptionsstreifen (empfindliche Reaktion auf Phenolphtalideïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu Phenolphtalidin reducirt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

Verbindung mit Phenol. *Darstellung.* Man bringt Phenol in die Lösung von Phenolphtalideïn in Vitriolöl und fällt mit Wasser (BAEYER). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. Erhitzt man 1 Thl. der Verbindung mit 10 Thln. wässrigem Ammoniak und 10 Thln. Alkohol 6 Stunden lang auf 150—160° und verdampft die Lösung, so krystallisiren hellgelbe Nadeln der

Verbindung $C_{20}H_{15}NO_3$. Dieselbe schmilzt bei 260°; ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Löst sich in Alkalien farblos, in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Phenolphtalideïnchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = CO\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3Cl}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenolphtalideïn mit (5 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl.

Phenolphtalideïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen von (1 Thl.) Phenolphtalideïn mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, $CHCl_3$, Benzol; ziemlich löslich in Alkohol, CS_2 und Eisessig.

Tetrabromphenolphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Phenolphtalideïn in (5 Thln.) kochendem Alkohol mit (2 Thln.) Brom; durch Stehenlassen einer Lösung von (2 Thln.) Tetrabromphenolphtalidin in verd. Natronlauge mit einer Lösung von K_2MnO_4 (dargestellt aus 3,5 Thln. $KMnO_4$) (BAEYER). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoholisches Kali) leicht zu Tetrabromphenolphtalideïn reducirt.

Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Dibromoxyanthrachinon gebildet. Wässriges Ammoniak wirkt erst über 200° ein und scheidet dann Bromphenol ab. Auf Zusatz von Phenol zur Schwefelsäurelösung des Tetrabromphenolphtalideïns entsteht eine Phenolverbindung des Letzteren.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 182—183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heifsem Eisessig, Aceton und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (B.).

CCIII. Ketone $C_nH_{2n-28}O$.

Dinaphtylketone $C_{21}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2.CO$. 1. *αβ*-Dinaphtylketon. *Bildung.* Beim Erhitzen von *α*-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200—220° (Kollarits, Merz, *B.* 6, 544); beim Behandeln eines Gemenges von *α*-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ und Naphtalin mit Zink (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1241); beim Erhitzen von *β*-Naphtoylchlorid mit Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1248). — Spiefsige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 77 Thln. absoluten Alkohols bei 14°; leichter löslich in kochendem Aether, leicht in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° in Naphtalin, *α*- und *β*-Naphtoësäure.

2. *ββ*-Dinaphtylketon. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Erhitzen von *β*-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200° (Kollarits, Merz, *B.* 6, 545), oder durch Erhitzen von Naphtalin mit *β*-Naphtoylchlorid und Zink (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1242). Man trennt beide Formen durch Krystallisation aus Aether + $CHCl_3$; zuerst krystallisiren Nadeln (Schmelzp.: 125,5°).

a. Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 267 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphtalin und *β*-Naphtoësäure (G., M., *B.* 6, 1249).

b. Blätter. Wird in den angeführten Reaktionen nur in kleiner Menge gebildet. Entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von *β*-Calciumnaphtoat $(C_{10}H_7.CO_2)_2Ca$ (Hausamann, *B.* 9, 1515). — Seideglänzende Blättchen. Löslich in 1250 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphtalin und *β*-Naphtoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht bei der Destillation einer Mischung von *β*-Kaliumsulfonaphtalat $C_{10}H_7.SO_3K$ und Monokaliumoxalat (Giuseppe, *B.* 6, 546).

CCIV. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.

1. Diphenylphenylketon (Diphenylbenzophenon) $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylphenylmethan $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Chromsäuregemisch (Weiler, *B.* 7, 1189). — Körnige Aggregate. Schmelzp.: 226°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwerer in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether.

2. Benzpinakoline $C_{26}H_{20}O$. 1. *α*-**Benzpinakolin** $(C_6H_5)_2.C{<}O{>}C.(C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben *β*-Benzpinakolin, beim Behandeln von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Zink und Salzsäure (Zincke, Thörner, *B.* 11, 68); neben Benzpinakon, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und verd. Schwefelsäure (Zincke, Thörner, *B.* 11, 1396). Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_4C_2$ mit Chromsäuregemisch (Behr, *B.* 5, 277). — *Darstellung.* Aus Benzophenon. Man erhitzt das rohe Pinakolin auf 190—200°, entfernt durch Ligroïn die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydrol) und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln, Schmelzp.: 204—205° (Z., Th.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Benzophenon oxydirt. Bleibt beim Erhitzen auf 350° unverändert. Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid sehr leicht in *β*-Benzpinakolin über, ebenso beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150°. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entstehen Benzoësäure und ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (oder Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$?).

2. *β*-**Benzpinakolin** $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benz-

pinakon mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, *A.* 133, 28) oder mit Acetylchlorid (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° (THÖRNER, ZINCKE). Entsteht, neben α-Benzpinakolin, beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 65). α-Benzpinakolin geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid leicht in β-Benzpinakolin über (THÖRNER, ZINCKE). — *Darstellung.* Man setzt zur Lösung von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Volumen rauchender Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem gleichen oder $1^1/_2$fachen Volumen Wasser und filtrirt nach einstündigem Stehen (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 429). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (TH., Z.), 181° (ZAGUMENNY). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoësäure und Triphenylmethan gebildet. $C_{26}H_{20}O + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{19}H_{16}$. Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ZAGUMENNY). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$.

Benzpinakonäther $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\(C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>O$ — siehe Benzhydrol S. 1379.

3. Phenyltolylpinakoline $C_{28}H_{24}O$. 1. **α-Verbindung** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C.C\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$ (?) (mit O-Brücke zwischen beiden C)

Bildung. Entsteht, neben dem isomeren β-Pinakolin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Phenyltolylketon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, *A.* 189, 104). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol mit $ZnCl_2$ oder HCl (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 71). $C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O = C_{28}H_{24}O + H_2O$. Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas HCl versetzten Lösung von Phenyltolylpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* In ein Gemisch von Zink und conc. Salzsäure gießt man die Lösung von je 10 g Phenyltolylketon in 500 ccm Alkohol (von 75%), erhitzt rasch zum Kochen, hält $2^1/_2$—3 Stunden im Kochen und filtrirt das α-Pinakolin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat giebt, bei weiterem Kochen mit Zn und HCl, noch etwas β-Pinakolin (THÖRNER). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Aether. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit conc. HCl auf 150° und mit Eisessig auf 170° in β-Pinakolin über. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Phenyltolylketon. Mit HJ und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk einen bei 186—187° schmelzenden Körper.

2. **β-Verbindung** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)CO.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe α-Phenyltolylpinakolin; dieser Körper geht sehr leicht (durch Acetylchlorid, HCl ...) in die β-Modifikation über. Phenyltolylpinakon $C_{28}H_{26}O_2$ wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sehr leicht in β-Pinakolin übergeführt (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* Je 10 g p-Phenyltolylketon werden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden Alkohols (von 90%) versetzt, Zink und conc. Salzsäure hinzugegeben und 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene β-Pinakolin wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (THÖRNER, *A.* 189, 110). — Kleine, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 136—137°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure: Benzoësäure und Phenylditolylessigsäure $C_{22}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 220° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° in Benzoësäure und Phenylditolylmethan $C_{21}H_{20}$.

α-Phenyltolylpinakolin geht leicht in β-Pinakolin über, eine Ueberführung von β-Pinakolin in α-Pinakolin ist aber bis jetzt nicht gelungen.

Diketone und Oxydiketone.

Die beiden Carbonylgruppen in den Diketonen: $R\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!\!R$ können an Alkyle gebunden oder unter sich verbunden sein: R.CO.CO.R. Eine solche Bindungsweise ist in

einigen Chinonen (Phenanthrenchinon, Anthrachinon) nachgewiesen und ist daher die Bezeichnung derselben als Chinone eine ungenaue.

Beim Erhitzen mit conc. Alkali nehmen die Diketone 1 Mol. Wasser auf und bilden Säuren. Hierbei tritt aber eine molekulare Umlagerung ein, indem beide aromatische Kerne an dasselbe (mit OHverbundene) Kohlenstoffatom gehen.

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzilsäure.}}{(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H}$$

$$\underset{\text{Phenanthrenchinon.}}{\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Diphenylenglykolsäure.}}{\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H}$$

Zu den Diketonen sind vielleicht auch nachfolgende Körper zu rechnen:
Diäthylphtalylketon $C_6H_4.(CO.C_2H_5)_2$ (S. 1541).
Als ein Triketon ist das **Tribenzoylenbenzol** $(C_6H_4.CO)_3.C_6$ (S. 1607) anzusprechen.
Tetraketone wären:

Diphtalyl $C_6H_4<\begin{matrix} CO.CO \\ CO.CO \end{matrix}>C_6H_4$ (S. 1541).

Aethindiphtalyl $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$ (S. 1601).

CCV. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. **Methylenphtalyl** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Tribenzoylbenzol, beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Malonsäureester und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 926). $C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_4(CO)_2.CH_2 + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—219,5°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Brommethylenphtalyl $C_9H_5BrO_2 = C_6H_4.C_2O_2.CHBr$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxymethylenphtalyl, beim Erhitzen von 2 Thln. Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$ mit 2 Thln. Brom und 40 Thln. Eisessig auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1010). Das Reaktionsprodukt wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Brommethylenphtalyl. — Lange, breite Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; unlöslich in Wasser und in kalten wässrigen Alkalien. Wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt unter Bildung von KBr. Durch Zink und Essigsäure wird das Brom nicht eliminirt.

Bromid $C_9H_5BrO_2.Br_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Brommethylenphtalyl mit Brom und $CHCl_3$ auf 100° (G., M.). — Rhomboëderartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig.

Oxymethylenphtalyl $C_9H_6O_3 = C_6H_4.C_2O_2.CH(OH)$ (?). *Darstellung.* Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Brommethylenphtalyls werden mit Wasser versetzt und das gefällte Oel mit Wasser destillirt. Den nicht flüchtigen festen Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um (G., M.). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sublimirt unter Zersetzung.

Phenyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH.OC_6H_5$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 922). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143,5°. Geht bei längerem Kochen mit Kalilauge in die Säure $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ über.

p-Kresyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH(O.C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit p-Kresoxylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL). — Gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen und flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. **Diketon** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C(CH_3)_2$ oder $C_6H_4<\begin{matrix} C:C(CH_3)_2 \\ CO—O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Isobuttersäure und 3 Thln. trocknem Natriumacetat auf 250° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1683). $C_6H_4(CO)_2O +$

$(CH_3)_2.CH.CO_2H = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. — Hellgelbe Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 96°. Fast unlöslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Geht beim Erhitzen mit Kalilauge oberhalb 100° in eine Säure ($C_{11}H_{12}O_3$?) über.

Diketon $C_nH_{2n-14}O_2$.

β-Naphtochinon — s. dieses.

CCVI. Diketon $C_nH_{2n-16}O_2$.

Benzfuril $C_{12}H_8O_3 = C_6H_5.CO:CO.C_4H_3O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzfuroïn $C_6H_5.C_2H(OH)O.C_4H_3O$ mit alkalischer Kupferlösung (E. Fischer, *A.* 211, 229). — *Darstellung.* Die Lösung von 2 Thln. Benzfuroïn in 50 Thln. heißem Alkohol wird mit 70 Thln. einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Thle. krystallisirten Kupfervitriol) und so viel Wasser versetzt, dass eine völlige Mischung entsteht. Man hält das Gemisch bei 50° so lange noch CuO reducirt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heißem Wasser versetzt. — Feine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 41°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

Tetrabromid $C_{12}H_8O_3.Br_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von trocknem Benzfuril in 25 Thln. kalten Broms (Fischer). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Verliert bei 260° lebhaft Brom und HBr.

CCVII. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Benzil** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ mit Chlor (Laurent, *A.* 17, 91) oder mit Salpetersäure (Zinin, *A.* 34, 188). Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit Wasser auf 150°. $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2C_{14}H_{12}$ (Stilben) + 6HBr (Limpricht, Schwanert, *A.* 145, 338). Beim Erhitzen von Tolanbromid mit Wasser auf 200°. $2C_{14}H_{10}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}$ (Tolan) + 4HBr (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 380). Beim Erwärmen von Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ mit conc. Schwefelsäure auf 165° oder mit Eisessig auf 230—250° (Liebermann, Homeyer, *B.* 12, 1975). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam (Klinger, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 419). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Benzoïn mit 2 Thln. starker Salpetersäure, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um (Zinin). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 95° (Limpricht, Schwanert). Verflüchtigt sich in höherer Temperatur fast unzersetzt. Ist nur im krystallisirten Zustande optisch aktiv, nicht aber im geschmolzenen oder gelösten (Descloizeaux). Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Benzol und Benzophenon (Jena, *A.* 155, 87). Wird beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure oder mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Benzoïn reducirt (Zinin, *A.* 119, 177). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 120° entstehen Desoxybenzoïn und Benzoïn (Jena). Schwefelammonium erzeugt Desoxybenzoïn. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wird nur Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2$ gebildet (Zincke, Forst, *B.* 8, 797). Bleibt bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure unverändert (Levy, Schultz, *A.* 210, 164). Verbindet sich direkt mit Ammoniak und mit Blausäure. Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv violetter Farbe; beim Kochen verschwindet die Färbung, indem Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ entsteht. [Um diese charakteristische Färbung zu beobachten, löse man 4 Thle. Benzil in überschüssigem, absolutem Alkohol, setze 1 Thl. festes Aetzkali hinzu und koche ein (Liebermann, Homeyer)]. PCl_5 bildet Chlorbenzil $C_{14}H_{10}Cl_2O$.

Benzilhydrocyanid $C_{14}H_{10}O_2.(CNH)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in siedendem Alkohol mit fast wasserfreier Blausäure (Zinin, *A.* 34, 189). — Grofse, rhombische Tafeln. Schmilzt beim Erhitzen und hinterlässt Benzil. Auch beim

Erhitzen mit Salzsäure oder Ammoniak wird Benzil zurückgebildet. Alkoholische Silberlösung bildet Cyansilber und freies Benzil.

Ammoniakderivate des Benzils (LAURENT, *J. pr.* 35, 461). 1. **Imabenzil** $C_{14}H_{11}NO = C_6H_5.C(NH).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Man leitet Ammoniakgas in eine heiſse Lösung von Benzil in absolutem Alkohol, lässt 24 Stunden lang stehen, erhitzt dann zum Kochen und filtrirt kochendheiſs. Auf dem Filter bleibt Imabenzil. — Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Aeuſserst wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether.

2. **Benzilimid** $C_{14}H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Auflösen von Imabenzil in kochender, alkoholischer Kalilösung. Entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil. — Nadeln. Schmelzp.: 130°. In Alkohol und Aether löslicher als Imabenzil.

3. **Benzilam** $C_{14}H_9N$. *Bildung.* Beim Auflösen von Imabenzil oder Benzilimid in conc. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser. $C_{14}H_{11}NO = C_{14}H_9N + H_2O$. Entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil. — Gerade Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 101°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen.

4. **Azobenzil** $C_{21}H_{15}NO$. *Bildung.* Eine nicht zu concentrirte, heiſse, alkoholische Benzillösung wird mit wässrigem Ammoniak vermischt, 10 Stunden lang bei 70° gehalten und dann filtrirt. Das Ungelöste krystallisirt man aus Alkohol um (ZININ, *A.* 34, 190). — Dünne, platte Nadeln oder Blätter. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

Chlorobenzil (Dichlordesoxybenzoïn) $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 (ZININ, *A.* 119, 177). — Kurze, dicke, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischer Silberlösung in AgCl und Benzil. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und leichter beim Erhitzen mit Alkohol tritt Spaltung in Salzsäure und Benzil ein. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, geht es fast glatt in Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$ über. Dagegen wird es, in essigsaurer Lösung, von Zinkstaub zuerst zu Desoxybenzoïn und endlich zu Stilben reducirt (ZININ, *J.* 1880, 614). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° wird Tolanchlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ gebildet (ZININ, *A.* 149, 374).

Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Desoxybenzoïn mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oder beim Eintragen von 1 Thl. Benzoïn in (3 Thle.) auf 0° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Lösungen werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aether umkrystallisirt (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 110°. Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kochenden Alkohols (von 85 %), leichter löslich in Aether. Zerfällt durch heiſse alkoholische Kalilösung in Azobenzoësäure und Oxybenzoësäure: $C_{14}H_9(NO_2)O_2 + 2KHO = C_7H_4NO_2.K + C_7H_5KO_3 + H_2O$. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Amidodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$ über.

Dinitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitrobenzile, die sich nicht durch fraktionnirte Krystallisation trennen lassen. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich moosartige Krystalle aus, die nach mehrwöchentlichem Stehen unter Benzol-Alkohol in ein Gemenge blättriger und oktaëdrischer Krystalle übergehen. Die Krystalle werden durch Auslesen getrennt (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 278).

Die aktaëdrischen Krystalle schmelzen bei 131°. Sie lösen sich in 41 Thln. kochendem und in 137 Thln. kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt wieder das moosartige Gemenge.

Die blättrigen Krystalle schmelzen bei 147°. Sie lösen sich in 52,5 Thln. kochendem und in 290 Thln. kaltem Alkohol. Aus der Lösung scheiden sich die Blätter völlig unverändert aus.

Isodinitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- oder γ-Dinitrodesoxybenzoïn mit CrO_3 und Essigsäure (GOLUBEW, *Ж.* 13, 29). — Groſse, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 205°. Löslich in 2389,8 Thln. kalten und in 119,4 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %); unlöslich in Wasser und Aether; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig.

Isobenzil $C_{14}H_{10}O_2$. 1. Aus Bittermandelöl. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von reinem Bittermandelöl mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrome (ALEXEJEW, *A.* 129, 347; vrgl. CHURCH, *A.* 128, 296). Das Produkt wird mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 314°. Spec. Gew. = 1,104 bei

40°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Salpetersäure nur schwer oxydirt.

2. Aus Benzoylchlorid (Dibenzoyl). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in wasserfreiem Aether (BRIGEL, *A.* 135, 172). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 146°. Sublimirt unverändert. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung tritt Zerlegung in Benzoësäure und Benzylalkohol (?) ein.

JENA (*A.* 155, 104) fand die Angaben von BRIGEL nicht bestätigt.

p-Dioxybenzildimethyläther (Anisil) $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Anisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$ in 5 Thln. Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen, möglichst concentrirten Kupferlösung (BOESLER, *B.* 14, 327). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5$ über.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2 = (C_6H_5).C\langle{O \atop CO}\rangle$(?). *Bildung.* Versetzt man eine ätherische Lösung von Stilben $C_{14}H_{12}$ mit überschüssigem Brom, so entsteht neben Stilbenbromid, ein Oel, das aus Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$ besteht. Bei weiterem Zusatz von Brom resultirt noch Dibromoxytoliden. Durch Behandeln von Brom- oder Dibromoxytoliden, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam erhält man Oxytoliden (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Flache Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Reducirende Stoffe (HJ, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) sind ohne Einwirkung. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich und amorph ist. Mit PCl_5 entstehen Chlorsubstitutionsprodukte.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 5 Thln. Oxytoliden mit 6 Thln. PCl_5 (L., SCHW.). — Glimmerartige, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chloroxytoliden mit (2 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$, im Rohr, auf 170° (L., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Alkohol.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Trichloroxytoliden mit überschüssigem PCl_5 auf 180° (L., S.). — Haarfeine, lange Nadeln. Schmelzp.: 187—190°. Leicht löslich in Benzol und heifsem Eisessig, schwer in Aether und noch schwerer in heifsem Weingeist. Wird von PCl_5 bei 190° nicht verändert.

Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$. Flüssig (L., SCHW.).

Dibromoxytoliden $C_{14}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Stilben, Oxytoliden oder Bromoxytoliden mit Brom (L., S.). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in CS_2, Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem. Destillirt unzersetzt. Silberacetat wirkt bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° tritt alles Brom als KBr aus. Mit Natriumamalgam entsteht Oxytoliden. Brom wirkt substituirend und erzeugt **Tetrabromoxytoliden** $C_{14}H_6Br_4O_2$ (Schmelzp.: 150°) und **Pentabromoxytoliden** $C_{14}H_5Br_5O_2$ (Schmelzp.: 206°).

2. **Cuminyl** $C_{20}H_{22}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei 6—8 Minuten langem Ueberleiten von trocknem Chlor über 2 g Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ (BOESLER, *B.* 14, 325). — *Darstellung.* Man behandelt Cuminoïn mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 14, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$.

Diketon $C_nH_{2n-20}O_2$.

Benzylidenphtalyl $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.C_6H_5$ — s. o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ S. 1508.

CCVIII. Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Diketone $C_{20}H_{14}O_2$.

1. **Isophtalophenon** $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$ — s. S. 1545.

2. **Dibenzoylbenzol** $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- und β-Dibenzylbenzol $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Chromsäure und Essigsäure entstehen α- und β-Dibenzoylbenzol (ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzoylbenzol. *Darstellung.* Man oxydirt α-Dibenzylbenzol mit mäfsig verdünnter Salpetersäure (WEHNEN, *B.* 9, 309). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Eisessig. Geht beim Behandeln mit Alkohol in den zweisäurigen Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ über.

Chlorid $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4.(CCl_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus α-Dibenzoylbenzol und PCl_5 (WEHNEN). — Monokline (?) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Sehr unbeständig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Eisessig in HCl und Dibenzoylbenzol.

β-Dibenzoylbenzol. Grofse, gelbliche, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol, Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 145—146°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dimethylamidodibenzoylbenzol $C_{22}H_{19}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3.(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Dimethylanilin bei 150—180° (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 9, 1901). — Krystalle. Schmelzp.: 55°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol $C_{26}H_{29}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 9, 717, 1898). — Citronengelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol $C_{32}H_{41}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in fast zum Kochen erhitztes Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). — Trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

Dioxydibenzoylketone $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ 1. Dibenzoresorcin. *Bildung.* Der Dibenzoylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Resorcindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 259). — Das freie Dibenzoresorcin erhält man durch Verseifen des Dibenzoylesters mit alkoholischem Kali. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen Blättern. Schmelzp.: 149°. Unlöslich selbst in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2, Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (charakteristisch).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Derbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150° (DÖBNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_7H_5O_2)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 151° (D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

2. Dibenzohydrochinon. *Bildung.* Der Dibenzoylester entsteht beim Eintragen von Chloraluminium in ein auf 190—200° erhitztes Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 264). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Die Lösung in Alkalien ist blutroth gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, schwarzgrün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}O_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (D.).

2. Diketone $C_{21}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ entstehen 2 Ketone $C_{21}H_{16}O_2$, die eine zähe, honiggelbe Masse bilden, bei 30—40 mm unzersetzt bei 300—305° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Anthracen, Isoanthracen und in wenig H_2O, Toluol, Bittermandelöl, Anthrachinon (ZINCKE, WEBER, *B.* 7, 1156).

3. Duryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4.C_6(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei Behandeln von Durol oder Benzoylduryl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit Benzoylchlorid und Chloraluminium

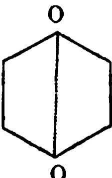
(FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *J.* 1879, 372). — Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 269—270°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 380°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol.

CCIX. Diketon $C_nH_{n-24}O_2$.

Dibenzoyldiphenyl $C_{26}H_{18}O_2 = C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (WOLF, *B.* 14, 2031). Das gleichzeitig gebildete Benzoyldiphenyl wird durch wenig heißen Alkohol entfernt und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich bei Siedehitze; leichter löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von HJ und Phosphor in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° eine in Nadeln krystallisirende, bei 212° schmelzende Säure.

Chinone.

Die Chinone entstehen durch Substitution zweier Wasserstoffatome (in der p-Stellung), im Benzolkerne, durch 2 Atome Sauerstoff. Die Sauerstoffatome sind dann weiter unter sich gebunden.



Die Chinone entstehen meistens durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit CrO_3 (und Essigsäure). Die Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ werden bei der Oxydation von p-Derivaten erhalten, wie p-Oxyphenole, p-Amidophenole, p-Diamidobasen .... Durch Reduktion gehen diese Chinone leicht in p-Oxyphenole über. Durch partielle Reduktion der Chinone oder besser durch vorsichtige Oxydation (mit Eisenchlorid) der p-Oxyphenole entstehen intermediäre Verbindungen — die Chinhydrone $C_nH_{2n-14}O_4$. Kaliumsulfit erzeugt mit Chinonen p-Oxyphenolsulfonsäuren. $C_{10}H_{12}O_2 + KHSO_3 = C_{10}H_{13}O_2.(SO_3K)$.

Während die Oxyphenole farblos sind, erscheinen alle Chinone (meist gelb) gefärbt. Sie sind fest, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit großer Leichtigkeit wird in den Chinonen der Wasserstoff durch Chlor substituirt. Die gechlorten Chinone entstehen beim Behandeln der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit Braunstein und Salzsäure. Sie werden durch Reduktionsmittel in gechlorte p-Oxyphenole übergeführt. Das Chlor wird darin — namentlich in den höher gechlorten Chinonen — schon bei der Einwirkung von Kali, zum Theil, gegen Hydroxyl ausgewechselt. Mit Salzsäure verbinden sich die Chinone zu gechlorten Hydrochinonen. $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$. Mit Bromwasserstoffsäure verbinden sich die Chinone ebenso zu gebromten Hydrochinonen und in analoger Weise verhalten sich die Chinone gegen Säurechloride (H. SCHULZ, *B.* 15, 653). $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2 + HCl$. Die Chinone verbinden sich direkt mit NH_3 und mit (primären und sekundären) Alkoholbasen. Es entstehen Amidoderivate unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinonen.

$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2(C_6H_5) = C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

CCX. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. **Chinon** $C_6H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat (oder Braunstein) und verd. Schwefelsäure auf Chinasäure (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 268), auf Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 152), Anilin, Benzidin (HOFMANN, *J.* 1863, 415),

p-Phenylendiamin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), p-Anilinsulfonsäure (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7; SCHRADER, *B.* 8, 760), p-Phenolsulfonsäure (SCHRADER), Arbutin (STRECKER, *A.* 107, 233), der Kaffeeblätter, der Blätter von Ilex aquafolium, und wahrscheinlich vieler anderen Pflanzen (STENHOUSE, *B.* 89, 247), Anilinschwarz (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Beim Zerlegen der Benzolverbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 270). — *Darstellung.* Man trägt in die kaltgehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser allmählich $3^1/_2$ Thle. Kaliumdichromat ein, lässt einige Stunden stehen und erwärmt dann auf 35°. Das gebildete Chinon wird mit Aether ausgezogen (NIETZKI, *B.* 11, 1103). Man krystallisirt es aus Ligroïn um (HESSE, *A.* 200, 240) und filtrirt das ausgeschiedene Chinon ab, ehe die Lösung völlig erkaltet (SARAUW, *A.* 209, 99). — Gelbe, lange Prismen (aus Wasser). Sublimirt in goldgelben Nadeln. Riecht durchdringend chlorähnlich Die wässrige Lösung färbt die Haut braun. Schmelzp.: 115,7° (HESSE, *A.* 114, 300). Spec. Gew. = 1,307—1,318 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Dampfdichte = 3,72—3,79 (ber. = 3,75) (HOFMANN, *B.* 3, 584). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn (HESSE, *A.* 200, 240). — Conc. Salpetersäure oxydirt, in der Wärme, das Chinon zu Oxalsäure und Pikrinsäure (SCHOONBROODT, *Bl.* [1861] 3, 107). Eine alkalische Chinonlösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und bildet Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (s. Oxychinon S. 1710). Freies Chlor erzeugt vorzugsweise Trichlorchinon; mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil. Verdünnte Salzsäure ist ohne Wirkung auf Chinon; mit conc. Salzsäure verbindet sich Chinon zu Chlorhydrochinon. Jodwasserstoffsäure reducirt Chinon zu Hydrochinon, unter vorheriger Bildung von Chinhydron. Leitet man Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Chinon in $CHCl_3$, so fällt Chinhydron aus, das bei weiterem Einleiten von HBr in Bromhydrochinon, gemengt mit etwas Dibromhydrochinon, übergeht. Erwärmt man Chinon mit wässriger Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°), so bildet sich auch erst Chinhydron, aber dieses wird bald in Dibromhydrochinon und wenig Bromhydrochinon umgewandelt (SARAUW, *A.* 209, 99). $2C_6H_4O_2 + 2HBr = C_{12}H_{10}O_4 + 2Br$; — $C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_3BrO_2 + HBr = C_6H_4Br_2O_2$; — $C_{12}H_{10}O_4 + Br_2 = 2C_6H_5BrO_2$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Chinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 143). Schwefelwasserstoff bewirkt Reduktion zu Chinhydron und erzeugt daneben zwei schwefelhaltige Körper. Chinon verbindet sich direkt mit Ammoniak, Anilin, Phenol und Pyrogallol. Beim Kochen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Hydrochinonacetat (BUSCHKA, *B.* 14, 1327). Dieselbe Verbindung entsteht aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 129). Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid Chlorhydrochinondiacetat, α-Dichlorhydrochinondiacetat und etwas Hydrochinondiacetat. Acetylbromid wirkt lebhaft auf Chinon ein unter Entwickelung von Brom und HBr und liefert Acetate von Brom- und Dibromhydrochinon. — Verhalten von Chinon gegen Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178.

Reaktion auf Chinon. Eine wässrige Chinonlösung färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbroth und scheidet, unter Entfärbung, stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 l Wasser) (LIEBERMANN, *B.* 10, 1615).

Verbindungen mit H_2S (WÖHLER, *A.* 69, 294). Braunes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{10}S_2O_4$(?). Entsteht, neben Chinhydron, beim Einleiten von nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine wässrige Chinonlösung. — Wurde nicht rein erhalten.

Gelbes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{12}SO_4$. *Bildung.* Beim Sättigen einer alkoholischen Chinonlösung mit H_2S. — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° unter theilweiser Zersetzung. Verwandelt sich, mit einer Chinonlösung in Berührung, in braunes Sulfohydrochinon.

Chinonamid $3C_6H_4O_2.NH_3$ (?). Chinon absorbirt Ammoniakgas und wandelt sich in eine smaragdgrüne, krystallinische Substanz um, welche durch Wasser rasch zersetzt wird (WOSKRESENSKY, *Berz. Jahresb.* 26, 801). — Alkoholisches Ammoniak wirkt äußerst heftig auf Chinon ein und liefert ein braunes Pulver (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178).

Chinonchlorimid $C_6H_4\langle{NCl \atop O}$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidophenol (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 2) oder von p-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 315) mit Chlorkalklösung. — *Darstellung.* Man versetzt je 80—100 g einer Lösung von 50 g salzsaurem p-Amidophenol in 2 l Wasser mit einer conc. Chlorkalklösung, bis die Farbe der Lösung aus violett in gelb übergeht. Die erhaltene Masse wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das Ausgeschiedene aus Eisessig umkrystallisirt (HIRSCH, *B.* 13, 1903). Die Lösung ist, während der Behandlung mit Chlorkalk, durch HCl stets etwas sauer zu halten und darf sich nicht erwärmen (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 84,7—85° (H.). Verpufft bei höherer Temperatur. Nicht destillirbar, verflüchtet sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem

Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Riecht chinonartig. Färbt die Haut und organische Substanzen dauernd braun. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, mit H_2S oder Natriumamalgam in HCl und p-Amidophenol. Beim Kochen mit Wasser entstehen NH_4Cl und Chinon. Mit SO_2 entsteht p-Amidophenolsulfonsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure. Verbindet sich mit conc. Salzsäure zu Mono-, Di- und Trichloramidophenol. Löst man Chinonchlorimid in überschüssigem Phenol und giebt dann wenig Vitriolöl hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschroth und giebt mit Kalilauge eine blaue Lösung.

Chinondichlordiimid $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4\langle{NCl \atop NCl}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem p-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung (entsprechend 3 Mol. Chlor) (KRAUSE, *B.* 12, 47). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 124° unter Verpuffen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem, sehr leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol. Die Lösungen färben die Haut dauernd braun. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in kalter rauchender Salpetersäure. Wirkt stark oxydirend. Wird von Zinnchlorür, H_2S, SO_2 und Natriumamalgam glatt in p-Phenylendiamin zurückverwandelt. Verbindet sich mit Salzsäure zu Tetrachlor-p-Phenylendiamin. Mit Brom entsteht Dichlordibromchinon.

Chinondibromdiimid $C_6H_4Br_2N_2$ (?) $= C_6H_4(NBr)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUSE, *B.* 12, 50). — Krystallinisch. Verpufft bei 86°.

Substitutionsprodukte des Chinons. Die höher gechlorten Phenole gehen beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, leicht in gechlorte Chinone über. So entsteht aus Trichlorphenol Dichlorchinon (WESELSKY, *B.* 3, 464).

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verd. Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 302). Bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 145). — *Darstellung.* In eine conc. wässrige Lösung von 10 Thln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 30 Thln. H_2O und 10 Thln. H_2SO_4 ein. Der gebildete Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vom beigemengten, schwerer löslichen Dichlorchinon getrennt (L., SCH.). — Gelbrothe, chinonartig riechende, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 57° (L., SCH.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl erst beim Erwärmen und dann mit schwarzbrauner Farbe. Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reducirt. Salzsäuregas, in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ geleitet, erzeugt α-Dichlorhydrochinon. Liefert mit Acetylchlorid nur α-Dichlorhydrochinondiacetat und mit Acetylbromid Chlorbromhydrochinondiacetat. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin zu einer in dunkelbraunen, metallglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, die sich in Vitriolöl mit blauer Farbe löst.

Nach LAUBENHEIMER (*B.* 9, 770) soll beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge ein Chlorchinon entstehen. Dasselbe bildet kleine, flache, gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Schmilzt nicht in siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die wässrige Lösung färbt die Haut nicht. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Leicht sublimirbar. — Theoretisch ist nur ein Chlorchinon möglich.

Dichlorchinone $C_6H_2Cl_2O_2$. 1. α-(oder p-)Dichlorchinon (O : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 309). Beim Behandeln von Benzol mit chloriger Säure (CARIUS, *A.* 143, 316). Bei der Oxydation von α-Dichlorhydrochinon mit verd. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5) mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ). — *Darstellung.* Man löst 48 g Benzol in 300 g reiner Schwefelsäure, verdünnt mit 150 g Wasser, setzt 100 g Benzol zu und trägt allmählich 150 g fein gepulvertes Kaliumchlorat ein, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach 8 Tagen erwärmt man das Gemisch auf 60—70°, löst alles Kaliumsulfat durch Zusatz von Wasser und hebt die Benzolschicht ab. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen und das Benzol abdestillirt. Das zurückbleibende Dichlorchinon wäscht man mit wenig Weingeist und krystallisirt es Alkohol um (CARIUS). — Dunkelgelbe, monokline Tafeln. Schmilzt bei 159° (LEVY, SCHULTZ), 164° (KRAFFT, *B.* 10, 800) zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, bei längerem Stehen, rothe

Prismen eines Kaliumsalzes ab; daneben wird Dichlorhydrochinon gebildet (C.). Geht beim Kochen mit schwefliger Säure in α-Dichlorhydrochinon (Schmelzp.: 172°) über (KRAFFT). Verbindet sich mit conc. HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon.

2. β-(oder m-)Dichlorchinon (O:Cl:O:Cl = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Eintragen von Trichlorphenol in kalte, rauchende Salpetersäure (FAUST, *A.* 149, 153). Entsteht in kleiner Menge durch mehrstündiges Digeriren von Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 125°) mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). — *Darstellung.* Eine fast theoretische Ausbeute an Dichlorchinon wird erzielt, wenn man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol einleitet (WESELSKY, *B.* 3, 646). — Strohgelbe, zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Etwas löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Wird von schwefliger Säure in β-Dichlorhydrochinon (Schmelzp.: 157—158°) übergeführt. Verbindet sich mit HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon (WOSKRESENSKY). Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 69, 318). Beim Behandeln von Phenol mit HCl und $KClO_3$ (GRÄBE, *A.* 146, 9). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 auf Benzol (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Versetzen von, in sehr conc. Salzsäure vertheiltem, p-Amidophenol mit Chlorkalklösung (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 436). — *Darstellung.* Man trägt 2 Thle. Phenolsulfonsäure (erhalten durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 bei 100°) in eine heiße Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu (KNAPP, SCHULTZ, *A*, 210, 174). Man lässt 24 Stunden lang stehen und beendet dann die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf. Das ausgeschiedene Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon wird abfiltrirt, mit heißem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in Wasser suspendirt, mit SO_2 gesättigt und stehen gelassen, bis die Krystalle farblos geworden sind. Kochendes Wasser zieht dann nur Trichlorhydrochinon aus; lässt man in die heiße Lösung rauchende Salpetersäure tropfen, so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, *A.* 146, 9). STENHOUSE (*A. Spl.* 6, 218) räth das Trichlorhydrochinon in schwefelsäurehaltigem, heißem Wasser zu lösen und eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zuzusetzen. Man krystallisirt das Trichlorchinon aus Alkohol um. — Man versetzt Trichlor-p-Amidophenol mit Bromwasser (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 434). — Große, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 165—166° (GRAEBE). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Aether. Bei längerem Digeriren mit starker Salpetersäure entsteht Chlorpikrin. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200° Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure allmählich Tetrachlorhydrochinon. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160—180° wird Tetrachlorhydrochinondiacetat $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$ gebildet. Wandelt sich beim Uebergießen mit verd. Kalilauge in Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ um (GR.). Chlor wirkt nur träge ein, dagegen bewirkt Chlorjod leicht Bildung von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ST.). Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und liefert wenig Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ (S. 1709) (?) u. a. Körper (KNAPP, SCHULTZ). Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin, Naphtylamin, Benzidin u. s. w. zu Verbindungen, die in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisiren und sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen (KNAPP, SCHULTZ). Mit Anilin entsteht ein Dichlordianilidochinon (SCHMITT, ANDRESEN); wendet man alkoholische Lösungen von Anilin und Trichlorchinon an, so wird Chlordianilidochinon gebildet.

Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwach mit HCl angesäuerten, wässrigen Lösung von salzsaurem Trichlor-p-Amidophenol mit Chlorkalklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 438; 24, 429). — Lange, schwach gelbliche, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in heißem Alkohol, Aether und Benzol. Setzt sich, in Alkohol gelöst, mit Anilin leicht um in NH_4Cl und Dichlordianilidochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Ebenso entsteht mit o-Amidophenetol Dichlordiäthoxylanilidochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin wird die Verbindung $C_6HCl_3\langle{}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$ gebildet.

Trichlorchinondimethylanilenimid $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O}$.

Bildung. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und (2 Mol.) Dimethylanilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 435). $C_6HCl_3(NCl)O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{14}H_{11}Cl_3N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Die ausgeschiedenen Krystalle

werden erst mit absolutem und dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, goldgrün schimmernde Nadeln, die zu einer voluminösen, filzigen Masse eintrocknen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind tief grünblau gefärbt. Löst sich in ganz verdünnter Salpetersäure mit tief violetter Farbe, die bald verschwindet. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Trichlordimethylanilenamidophenol $OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Dieser Körper entsteht auch, neben Trichlordimethylanilen-Amidophenolsulfonsäure, bei der Reduktion von Trichlorchinondimethylanilenimid mit SO_2.

Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$. Bildet sich sehr häufig aus aromatischen Substanzen. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin (ERDMANN, *A.* 48, 309). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin (FRITZSCHE), Phenol (HOFMANN, *A.* 52, 57), Chinasäure (STAEDELER, *A.* 69, 326), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (HOFMANN), Dinitrosalicylsäure (STENHOUSE, *A.* 78, 4), Tyrosin (STAEDELER, *A.* 116, 99), m-Amidobenzoësäure (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ (MERZ, WEITH, *B.* 5, 460), auf s-Tetrachlorbenzol (Schmelzp.: 137°), aber nicht auf v- oder a-Tetrachlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). — *Darstellung.* Siehe Trichlorchinon. Man kocht einige Tage lang Trichlorchinon mit conc. Salzsäure und oxydirt das gebildete Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176). — Man löst 1 Thl. Phenol und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. siedenden Wassers und giebt 14 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf einmal hinzu. Nach 24 Stunden sammelt man die abgeschiedene, rohe Masse, vertheilt sie in dem gleichen Gewicht Wasser, giebt das halbe Gewicht Jod hinzu und leitet, unter Erwärmen, Chlor ein, bis dieses nur noch langsam verschluckt wird. Dann wird das Chlorjod abdestillirt, das rückständige Chloranil erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus reinem Benzol C_6H_6 umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 209). — Bei der Darstellung im Grofsen behandelt man Trichlorphenol mit Chromsäuregemisch. — Goldgelbe Blättchen; monokline Prismen (aus Benzol) (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 154). Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heifsem Alkohol, etwas leichter in Aether. Oxydationsmittel (Königswasser, conc. Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil; ebenso conc. Schwefelsäure. Mit PCl_5 entsteht bei 180° Perchlorbenzol C_6Cl_6($C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2$). Acetylchlorid erzeugt bei 160—180° Tetrachlorhydrochinondiacetat $C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$ (GRAEBE, *A.* 146, 12). Reduktionsmittel (SO_2, HJ) bewirken Umwandlung in Tetrachlorhydrochinon. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit HCl, und noch leichter beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure. $C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6H_2Cl_4O_2 + 2Br$ (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1430; SARAUW, *A.* 209, 125). Beim Eintragen von Chloranil in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit entsteht das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3H)_2$, während mit conc. Kaliumdisulfitlösung Thiochronsäuresalz $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_2$ gebildet wird. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs grünlichschwarz und löst es dann mit Purpurfarbe, unter Bildung von Chloranilsäuresalz $C_6Cl_2O_2(OK)_2$. Durch wässriges Ammoniak wird Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$, durch alkoholisches Ammoniak Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ erhalten. Anilin erzeugt Chloranilanilid $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Mit Dimethylanilin entsteht ein violettblauer Farbstoff (siehe Farbstoffe). — Verhalten gegen Toluidin u. a. Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189.

Bromchinon $C_6H_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung (SARAUW, *A.* 209, 106). Das gebildete Bromchinon wird durch CS_2 der Lösung entzogen und hierauf aus Ligroïn umkrystallisirt. — Treppenförmig über einander gelagerte Tafeln. Schmelzp.: 55—56°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in feinen Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn uud in heifsem Wasser. Färbt die Haut rothbraun. Wandelt sich beim Aufbewahren in eine braunschwarze, klebrige Masse um. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht.

Dibromchinon $C_6H_2Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Dibromhydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, *M.* 1, 346; SARAUW, *A.* 209, 113). — Gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge und etwas Alkohol Dibromhydrochinon. Beim Kochen mit conc. Natronlauge entstehen Dibromhydrochinon und Bromanilsäure.

Dibromchinon. Beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120—125°) entsteht ein Dibromhydrochinon, das beim Kochen

mit Salzsäure und Eisenchlorid ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dibromchinon liefert (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464). — Lange, gelbe, fadenförmige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, die bei 76° schmelzen. Riecht stechend. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Alkalien.

Durch Stehenlassen einer bei 0° bereiteten Lösung von 1 Thl. Tribromphenol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure erhielten LEVY und SCHULTZ (*A.* 210, 158) zuweilen ein Dibromchinon, das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirte, bei 122° schmolz und sich leicht in Alkohol und Aether löste.

Dibromchinon (?). *Bildung.* Entsteht, neben Tribromchinon, beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit $C_6H_{12}O_5$ mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 160 bis 165° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 67). — Schmelzp.: 88°.

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von Tribromhydrochinon in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid (SARAUW, *A.* 209, 120). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sublimirt in feinen, farnkrautähnlichen Gebilden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Färbt sich beim Uebergiefsen mit Alkalien grün und löst sich dann mit brauner Farbe. Zerfällt beim Kochen mit conc. Natronlauge in Tribromhydrochinon und Bromanilsäure.

Nach PRUNIER soll bei der Einwirkung von HBr auf Quercit ein bei 108° schmelzendes Tribromchinon entstehen (?) (s. Dibromchinon).

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Bromanil mit schwefliger Säure (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). — Aehnelt dem Trichlorchinon.

Wahrscheinlich dasselbe Tribromchinon wurde, neben Bromanil, in nicht völlig reinem Zustande erhalten, als eine durch Alkali, unter Luftabschluss, zersetzte Lösung von Succinylbernsteinsäureäthylester, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Brom versetzt wurde (HERRMANN, *B.* 10, 110).

Tetrabromchinon (Bromanil) $C_6Br_4O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 91, 307). Aus Phenol mit Brom und Jod (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 18). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon oder Hydrochinon (SARAUW, *A.* 209, 126). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 130—160°, neben Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 143, 255). Beim Erhitzen von Albuminaten mit Brom und Wasser auf 100° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 320). — *Darstellung.* Man bringt in einen Kolben 10 Thle. Brom, $3^1/_3$ Thle. Jod, 50 Thle. Wasser und fügt allmählich 1 Thl. Phenol hinzu. Hierauf wird 1—2 Stunden lang auf 100° erwärmt, das rohe Bromanil abfiltrirt, mit kaltem Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol gewaschen und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 19). — Man erwärmt s-Tribrombenzol mit conc. Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 474). — Schwefelgelbe, goldglänzende, rhombische Blätter (aus Eisessig), dicke Tafeln (aus Benzol). Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, beträchtlich in siedendem Alkohol. Wird von Jodwasserstoffsäure quantitativ in Tetrabromhydrochinon übergeführt; schweflige Säure bewirkt die gleiche Reaktion, erzeugt aber daneben etwas Tribromhydrochinon. Das Verhalten gegen Kali und Ammoniak ist wie beim Chloranil.

Chlorbromchinon $C_6H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorbromhydrochinon mit verd. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). — Gelbe Spiefse. Schmelzp. 172° (H. SCHULZ, *B.* 15, 656). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dichlordibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Chinondichlordiimid (Einwirkungsprodukt von Chlorkalklösung auf salzsaures p-Phenylendiamin) in Eisessig mit der theoretischen Menge Brom und Wasser. $C_6H_4Cl_2N_2 + Br_4 + 2H_2O = C_6Cl_2Br_2O_2 + 2NH_4Br$ (KRAUSE, *B.* 12, 53). — Bronzefarbene, rhombische Blättchen. Wenig löslich in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und besonders Benzol. Wird von Zinnchlorür in Dichlordibromhydrochinon übergeführt. Mit verdünnter Natronlauge entsteht Chlorbromanilsäure $C_6H_2BrClO_4$.

Dasselbe(?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrochinon in conc. Salzsäure (BENEDIKT, *M.* 1, 347).

Trichlorbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon mit Brom auf 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Bei der Oxydation von Trichlorbromhydrochinon mit conc. Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 162). — Gelbe, monokline Säulen (aus Benzol). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Sublimirt bei etwa 160° und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Liefert mit verd. Kalilauge Chlorbromanilsäure.

Nitrochinon $C_6H_3(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen der Nitrobenzolverbindung

$C_6H_3(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 273). Man fällt die wässrige Lösung durch ein Alkali und verdampft das mit HCl angesäuerte Filtrat. — Glänzende, braune Blättchen. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Schmelzp.: 232°. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Sublimirbar.

Chinon und Phenole. **Phenochinon** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2.2C_6H_6O$. *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon; beim Kochen von Phenol mit einer Lösung von CrO_3 (WICHELHAUS, *B.* 5, 248, 846). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Chinon und 2 Thle. Phenol in kochendem Ligroïn (NIETZKI, *B.* 12, 1981; HESSE, *A.* 200, 251). — Prächtige, rothe Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 71°. Sehr flüchtig. Löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ligroïn (Unterschied von Chinon und Chinhydron). Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert. Mit Brom entsteht Dibromphenol, mit schwefliger Säure: Hydrochinon. Die rothen Krystalle färben sich auf Zusatz von Kali blau.

Hexabromphenochinon $C_{12}H_4Br_6O_2$ — s. S. 1012.

Resorcinchinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen (gleicher Moleküle) Chinon und Resorcin in heißer Benzollösung (NIETZKI, *B.* 12, 1982). — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmilzt gegen 90°, nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol.

Chinhydron (grünes Hydrochinon) $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch partielle Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation (am besten mit Eisenchloridlösung) von Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 153; LIEBERMANN, *B.* 10, 1615; NIETZKI, *B.* 10, 2003; 12, 1979; HESSE, *A.* 200, 248; WICHELHAUS, *B.* 12, 1500). — Grüne, metallglänzende, lange Prismen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. Schmilzt leicht zu einer braunen Flüssigkeit. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in sich verflüchtigendes Chinon und Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Unlöslich in Ligroïn; äußerst schwer löslich in kochendem Chloroform (HESSE). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Erhitzt man Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbe Lösung, die beim Erkalten zunächst farbloses Hydrochinon ausscheidet. Erst beim Erkalten wandelt sich alles Hydrochinon in Chinhydron um (LIEBERMANN). Löst sich in NH_3 mit grüner Farbe. Wird von Reduktionsmitteln in Hydrochinon übergeführt. Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber aus. 1 Mol. Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1 Mol. Hydrochinondiacetat $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$ (HESSE).

Chinhydrondimethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2.(OH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Hydrochinonmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$ und Chinon, gelöst in Ligroïn (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501; HESSE, *A.* 200, 254). — Grünlichschwarze Prismen, metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunroth. Löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung. Giebt bei der Reduktion mit schwefliger Säure auf 1 Mol. Hydrochinon 2 Mol. Hydrochinonmethyläther.

Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther sind ohne Wirkung auf Chinon (W.).

Chlorderivate des Chinhydrons. Dieselben können nicht durch Vereinigung von Chinon mit gechlortem Hydrochinon oder von Hydrochinon mit gechlortem Chinon ($C_6HCl_3O_2$, $C_6Cl_4O_2$) dargestellt werden. In allen diesen Fällen entsteht Chinhydron (WICHELHAUS, *B.* 12, 1503).

Dichlorchinhydron $C_{12}H_8Cl_2O_4$. *Bildung.* Durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* 51, 156). Durch Vereinigung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon; bildet sich auch als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Chinon (STAEDELER, *A.* 69, 308). — Scheidet sich zuerst ölförmig aus und erstarrt dann zu einer grünlichbraunen, krystallinischen Masse. Sublimirt in braunen Nadeln. Besitzt in hohem Grade die Eigenschaft die Haut purpurroth zu färben.

Tetrachlorchinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Digestion von Dichlorchinon mit einer Lösung von Dichlorhydrochinon; aus Dichlorhydrochinon und Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 314). — Kleine dunkelviolette Prismen oder lange, platte, schwarzgrüne Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Wasser und wird gelb. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol oder Aether mit gelber Farbe. Bei 70° entweicht das Krystallwasser; die entwässerte Verbindung schmilzt bei 120° zur rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und Dichlorhydrochinon. Löst sich in Ammoniak mit chromgrüner Farbe.

Hexachlorchinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chinon (WOTKRESENSKY, *J. pr.* 18, 419). Beim Behandeln von Trichlorhydrochinon mit

Silberlösung oder mit Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 323). — Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Weingeist.

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlorhydrochinon erhielt GRAEBE (*A.* 146, 27) lange, schwarze Nadeln, die er für Hexachlorchinhydron ansah.

Oktochlorchinhydron $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrachlorhydrochinon mit Eisenchlorid, verdünnter Salpetersäure oder Silberlösung erhielt STAEDELER (*A.* 69, 329) gelbe, rhombische Tafeln, vielleicht $C_{12}H_2Cl_8O_4$.

Pyrogallochinon (Purpurogallin) $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_4\langle{O.O.C_6H_3(OH)_2 \atop O.O.C_6H_3(OH)_2}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung oder mit angesäuerter Chamäleonlösung (GIRARD, *Z.* 1870, 86), mit Chromsäurelösung (WICHELHAUS, *B.* 5, 848); beim Stehen einer mit Gummi arabicum (oder Speichel, Malzauszug...) versetzten wässrigen Pyrogallollösung an der Luft (STRUVE, *A.* 163, 162) und ebenso bei Gegenwart von Natriumphosphat (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 322). Beim Vermischen der wässrigen Lösung von Chinon und Pyrogallol (WICHELHAUS). — Ziegelrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Aether oder Chloroform. Schmilzt über 200°. Sublimirt nicht unzersetzt. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, in ätzenden und kohlensauren Alkalien (besonders in NH_3) mit intensiv blauer Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb (charakteristische Reaktion). Bei Gegenwart von Spuren Pyrogallol löst sich Pyrogallochinon in Ammoniak mit bräunlicher Farbe (STRUVE). — Kalk- oder Barytwasser färben eine Pyrogallochinonlösung vorübergehend violettblau.

Diamidochinon $(NH_2)_2.C_6H_2O_2$. **Dianilidochinon** (Chinonanilid) $C_{18}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon und einem braunrothen, in Alkohol löslichen Körper (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178), beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol. $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_6O_2$ (Hydrochinon) (HOFMANN, *J.* 1863, 415; WICHELHAUS, *B.* 5, 851). — Rothbraune, fast metallglänzende Schuppen. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reducirt.

Chlordianilidochinon $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2C_6HClO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trichlorhydrochinon, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Trichlorchinon mit Anilin (NEUHÖFFER, SCHULTZ, *B.* 10, 1793; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Braune, metallglänzende Blättchen. Löslich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Liefert bei der Sublimation einen rothen, in Alkohol löslichen Körper. Wird beim Kochen mit Zinnchlorürlösung zu Chlordianilidohydrochinon reducirt.

Dichlordiamidochinon (Chloranilamid) $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = (NH_2)_2C_6Cl_2O_2$. *Bildung.* Aus Chloranil und alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 850). — *Darstellung.* Man trägt allmählich, mit wenig Alkohol angeriebenes, Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein. Das gefällte Chloranilamid wäscht man mit Alkohol und NH_3, löst es in kochendem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kalilauge, und fällt die Lösung mit verd. Salzsäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Feine, rothbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak. Löslich in alkoholischem Kali mit violettrother Farbe; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Chloranilsäure. Wird von Salzsäure nicht verändert. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und durch mehr Wasser weinroth, indem zugleich Chloranilamid ausfällt. Liefert beim Kochen mit conc. Zinnchlorürlösung Dichlordiamidohydrochinon. Salpetrige Säure, in eine Lösung von Chloranilamid in Vitriolöl geleitet, bewirkt totale Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin.

Dichlordianilidochinon (Chloranilanilid) $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2C_6Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; HOFMANN, *J.* 1863, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187). — Braunschwarze, rektanguläre Blättchen (aus Eisessig). Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure. Leicht löslich in alkoholischer Kalilösung; beim Kochen mit conc. Kalilauge entweicht Anilin und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure. Liefert beim Kochen mit conc. Zinnchlorürlösung Dichlordianilidohydrochinon.

Derselbe Körper (?) entsteht beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431). C_6HCl_3

(NCl)O + $3C_6H_5.NH_2$ + H_2O = $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2$ + NH_4Cl + $C_6H_5.NH_2.HCl$. — Gelbbraune, prismatische Blättchen (aus Benzol). Unlöslich in Wasser, äufserst schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heifsem Benzol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe.

Dichlordiäthoxylanilidochinon $C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und o-Amidophenetol (SCHMITT, ANDRESEN). C_6HCl_3(NCl)O + $3NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ + H_2O = $C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4$ + NH_4Cl + $C_2H_5O.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Tief braune, glänzende Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Oel. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Dichlorchinondianilid, nur etwas leichter als dieses. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert.

Oxychinon $C_6H_4O_3 = OH.C_6H_3O_2$. **Methyläther**(?). *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ mit Chromsäuregemisch entsteht, in sehr geringer Menge, ein Körper $CH_3O.C_6H_3O_2$(?). Derselbe sublimirt in gelben Nadeln, die bei 138° schmelzen (MÜHLHÄUSER, 207, 251).

Tannomelansäure $C_6H_4O_3$(?). *Bildung.* Beim Kochen von Tannin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) bis die Lösung beim Uebersättigen mit Essigsäure keine Gallussäure mehr abscheidet. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das in Alkohol Unlösliche wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und mit Bleizucker gefällt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag $3Pb(C_6H_3O_3)_2$ + $2Pb(OH)_2$ (BÜCHNER, *A.* 53, 373).

Auch bei der Oxydation der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 39, 167) oder Chinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* 34, 251), an der Luft, entstehen schwarze Säuren von der Formel $C_6H_4O_3$ („Melansäure").

Dioxychinon $C_6H_4O_4 = (OH)_2.C_6H_2O_2$. Nicht im freien Zustande bekannt.

Dimethyläther $C_8H_8O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Propylpyrogalloldimethyläther $C_6H_2(C_3H_7)(OH)(OCH_3)_2$ oder von Pyrogalloldimethylätheracetat $C_6H_3(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$ (HOFMANN, *B.* 11, 332). — Gelbe Nadeln. Giebt bei der Reduktion den bei 160° schmelzenden farblosen Dimethyläther $C_8H_{10}O_4$ (S. 1369). Dieser Dimethyläther verbindet sich mit dem Dimethyläther $C_8H_8O_4$ zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung.

Dibromdimethyläther $C_8H_6Br_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6Br_2O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 175° (HOFMANN).

Dichlordioxychinon (Chloranilsäure) $C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O = (OH)_2C_6Cl_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge. $C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + 2KCl + 2H_2O$ (ERDMANN, *A.* 48, 315). Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon. $2C_6HCl_3O_2 + 3KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + KCl + C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$ (GRAEBE, *A.* 146, 24). — *Darstellung.* Man befeuchtet 5 Thle. Chloranil mit Alkohol, giebt eine kalte Lösung von 6 Thln. KOH in 150 Thln. Wasser hinzu und setzt, sobald alles Chloranil verschwunden ist, 10—15 Thle. Kochsalz hinzu. Das gefällte Kaliumsalz wird durch Auflösen in kochendem Wasser und Fällen mit NaCl gereinigt. Man löst es schliefslich in 100 Thln. siedendem Wasser und giefst 10 Thle. Salzsäure hinzu (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 14). — Hellrothe, glänzende Blättchen. Verliert bei 115° das Krystallwasser. In höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. Löst sich in Wasser mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt, weil die Chloranilsäure ausfällt. Beim Erwärmen von Chloranilsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entstehen Chlorpikrin und Oxalsäure; mit wässrigem Brom entsteht ein Körper $C_6HCl_2Br_3O$ (STENHOUSE). Wird von Zinn und Salzsäure zu Hydrochloranilsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ reducirt; ebenso wirkt schweflige Säure, im zugeschmolzenen Rohre, bei 100° (KOCH, *Z.* 1868, 203). PCl_5 verwandelt das Kaliumsalz in Chloranil. — Zweibasische Säure. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv violetter Farbe in Wasser; die übrigen Salze sind meist braun, in Wasser unlöslich. — $Na_2.C_6Cl_2O_4 + 4H_2O$. Dunkelcarmoisinrothe Nadeln (HESSE, *A.* 114, 304). Ueber Schwefelsäure entweichen $2H_2O$ (STENHOUSE). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Purpurfarbene Säulen oder Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem und noch weniger in kalihaltigem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser (ERDMANN). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer, rehfarbener Niederschlag (HESSE). — $Ag_2.\bar{A}$. Rother Niederschlag (E.).

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE). — Hellrothe, abgeplattete Primen (aus Alkohol).

Chloranilaminsäure $C_6H_3Cl_2NO_3 + 3H_2O = C_6Cl_2O_2(NH_2).OH + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chloranil in wässrigem Ammoniak entsteht chloranilaminsaures Ammoniak (ERDMANN, *A.* 48, 321). — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz durch Salzsäure abgeschieden. Sie krystallisirt in schwarzen Nadeln, die zerrieben ein dunkelviolettes

Pulver geben. Löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in NH_3 und Chloranilsäure. — $NH_4.C_6H_2Cl_2NO_3 + 4H_2O$. Kleine, flache, kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe. — $Ag.C_6H_2Cl_2NO_3$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 849).

Zersetzungsprodukte der Chloranilsäure. 1. **Tetrachlortetraoxychinhydron** $C_{12}H_8Cl_4O_8 = (OH)_2.C_6Cl_2.O.O.C_6Cl_2(OH)_3$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von wenig schwefliger Säure auf Chloranil. $2C_6Cl_4O_2 + 6H_2O + SO_2 = C_{12}H_8Cl_4O_8 + 4HCl + H_2SO_4$ (GRAEBE, *A.* 146, 36). — Schwarze, feine Nadeln. Wird durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure und durch schweflige Säure in Hydrochloranilsäure umgewandelt.

2. **Verbindung** $C_6HCl_3Br_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen von 2 Thln. Chloranilsäure mit 20 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 17). — Große, farblose Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 79,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CS_2, Aether, Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol.

Bromanilsäure $C_6H_2Br_2O_4 = (OH)_2.C_6Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Bromanil $C_6Br_4O_2$ in Kalilauge (STENHOUSE, *A.* 91, 311). Beim Kochen von Dibromchinon oder Tribromchinon mit conc. Natronlauge (SARAUW, *A.* 209, 115). I. $3C_6H_2Br_2O_2 + 2NaOH = Na_2.C_6Br_2O_4 + 2C_6H_4Br_2O_2$ (Dibromhydrochinon). II. $2C_6HBr_3O_2 + 2H_2O = C_6H_2Br_2O_4 + C_6HBr_3(OH)_2$. — Röthliche, metallglänzende Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe. — $Na_2.C_6Br_2O_4 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze Prismen (aus Wasser) (SARAUW). — $K_2.C_6Br_2O_4 + H_2O$. Tief braunrothe Nadeln, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (ST.).

Amid $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Bromanil und alkoholischem Ammoniak (STENHOUSE). — Braunrothes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anilid $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eingießen von Anilin in eine heiße Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Bromanilaminsäure $C_6Br_2O_2(NH_2).OH$. *Bildung.* Aus Bromanil und wässrigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 91, 313). — Fast schwarze Nadeln. — Das Ammoniaksalz bildet tief braunrothe Nadeln.

Bromderivat $C_6HBr_{11}O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 1 Thl. Bromanilsäure, 8 Thln. Wasser und 3 Thln. Brom (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 21). — Farblose Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 110,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Löst sich in Alkohol, wie es scheint, unter Zersetzung.

Chlorbromanilsäure $C_6H_2ClBrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6ClBrO_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlordibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (KRAUSE, *B.* 12, 54) oder von Trichlorbromchinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 163) mit verdünnter Kalilauge. — Hellrothe, glimmerartige Blättchen. Die wasserfreie Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe; die Lösung wird durch Säuren gefällt. — $Na_2.C_6ClBrO_4 + 4H_2O$. — $K_2.C_6ClBrO_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_6ClBrO_4$. Hellbrauner Niederschlag.

Dinitrodioxychinone $C_6H_2N_2O_8 = (OH)_2.C_6(NO_2)_2O_2$. 1. Nitranilsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrochinon, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser (NIETZKI, *B.* 10, 2147). — Krystallisirt in centimeterlangen, wasserhaltigen Krystallen. Schmilzt im Krystallwasser, etwas über 100°; die wasserfreie Säure verpufft bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Starke Saure; die Salze sind meist sehr schwer löslich. Die freie Säure bewirkt in Chlorbaryum-, Chlorcalciumlösung u. s. w. sofort einen krystallinischen Niederschlag. — $K_2.C_6N_2O_8$. Hellgelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. — Das Baryumsalz bildet kleine, goldgelbe Blättchen.

2. Dinitrodioxychinon. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Carboxytartronsäure und anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 519). — *Darstellung.* Man leitet in die eiskalte Lösung von 20—30 g Protokatechusäure in 200 ccm Aether 2 Stunden lang salpetrige Säure ein, schüttelt den Aether mit Eiswasser und neutralisirt die wässrige Schicht nicht ganz mit Soda. Es fällt dann farbloses carboxytartronsaures Natrium aus, und das Filtrat davon giebt, beim völligen Neutralisiren mit Soda, goldglänzende Flitterchen von Dinitrodioxychinonnatrium. — Grünlichgelbe, lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Ungemein zersetzlich. — $Na_2.C_6N_2O_8 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem mit grünlichbrauner Farbe. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Trioxychinon $C_6H_4O_5 = (OH)_3.C_6HO_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von salzsaurem Amidodiimidoresorcin $(OH)_2.C_6H(NH_2)(NH)_2$ mit Salzsäure (von 8—10%) auf

140—150°. $C_6H_7N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_4O_5 + 3NH_3$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2040). — Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroin; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Verkohlt beim Erhitzen und beim Behandeln mit PCl_5. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer, flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ag_3.C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt nach dem Trocknen einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = C_6HO_2(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER). — Kleine Schüppchen (aus heißem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat $C_{27}H_{16}O_8 = C_6HO_2(C_7H_5O_2)_3$. Braune Flocken, unlöslich in Alkohol (M., Z.).

Bromtrioxychinon $C_6H_3BrO_5 = (OH)_3C_6BrO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig (MERZ, ZETTER). — Braune, körnige oder pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. — $Pb_3(C_6BrO_5)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag_3.C_6BrO_5$. Brauner Niederschlag.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6Cl(OH)_2(SO_3H)O_2$ — s. S. 1338.

Dioxychinondisulfonsäure $C_6(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ — s. S. 1339.

2. Toluchinon $C_7H_6O_2 = CH_3.C_6H_3.O_2(CH_3 : O : O = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluylendiamin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 10, 833) oder von salzsaurem o-Toluidin mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* 10, 1128). Beim Kochen von rohem Kresol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 425). — Goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen. Riecht chlorartig. Schmelzp.: 67° (N); 69° (C.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; äußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Wird durch schweflige Säure zu Hydrotoluchinon reducirt.

Toluchinhydron. *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Toluchinon und Hydrotoluchinon (NIETZKI). — Feine, fast schwarze Nadeln. Schmelzp.: 52°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe.

Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2O_2$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 274). — Wurde nur mit Trichlortoluchinon gemengt erhalten. Von schwefliger Säure wird es in Dichlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 119—121°) übergeführt.

2. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat. (Aus p-Kresol kann, auf diese Weise, kein gechlortes Toluchinon erhalten werden) (SOUTHWORTH). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ und reinigt das Dichlortoluchinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt, beim Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem und in Aether. Löst sich in Natron unter Zersetzung. Wird von schwefliger Säure leicht in Dichlorhydrotoluchinon übergeführt.

Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von [im rohen Steinkohlentheerkresol (BORGMANN, *A.* 152, 248) enthaltenen] o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 273). Beim Erwärmen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (HAYDUCK, *A.* 172, 209). — *Darstellung.* Man löst (1 Thl.) Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 200—205°) in (1 Thl.) Vitriolöl und verfährt ganz wie bei der Darstellung von Trichlorchinon (S. 1705) (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176). Das Rohprodukt erhitzt man mit wässriger, schwefliger Säure, im Rohre, auf 100° und destillirt dann die gechlorten Hydrotoluchinone mit Wasser. Dichlorhydrotoluchinon geht allein über. Das zurückbleibende Trichlorhydrotoluchinon oxydirt man durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit rauchender Salpetersäure (BORGMANN). — Gelbe Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht in Aether und Chloroform. Kochendes Wasser löst nur spurenweise. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmilzt unter Bräunung bei 232° (HAYDUCK). Liefert mit Kali Methylchlorchinonsäure $CH_3.C_6Cl(OH)_2O_2$. Löst sich in conc. Kaliumdisulfitlösung unter Bildung von Chlorhydrotoluchinon-Disulfonsäuresalz $C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3K)_2$.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2 = CH_2Cl.C_6Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Buchenholzkreosot (Siedep.: 199—203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (GORUP, *A.* 143, 159; BRAEUNINGER, *A.* 185, 352). — Goldglänzende Schuppen. Sublimirbar. Unlös-

lich in Wasser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von schwefliger Säure zu Tetrachlorhydrotoluchinon reducirt. Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge wird Dichlordioxytoluchinonsalz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ gebildet.

Nitrotoluchinon $C_7H_5NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der o-Nitrotoluol-(?) Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). — Hellbraune, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237°. Sublimirbar. Verhält sich ganz wie Nitrochinon.

Dichloroxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_3$ — s. S. 1342.

Dioxytoluchinon $C_7H_6O_4$. **Chlordioxytoluchinon** (Methylchlorchinonsäure) $C_7H_5ClO_4 = (OH)_2C_6Cl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit conc. Kalilauge und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 177). — Rothe, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

Dichlordioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl(CH_2Cl)O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit verd. Kalilauge entsteht das Salz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ (BRAEUNINGER, *A.* 185, 354). — Ziegelrothes Krystallpulver. — $K_2.C_7H_2Cl_2O_4$. Kleine, rothe Krystalle, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

Trioxytoluchinon $C_7H_6O_5 = (OH)_3.C_6(CH_3)O_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von salzsaurem Amidodiimidoorcinhydrochlorid mit Salzsäure (von 10%) auf 140—150°. $C_7H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_7H_6O_5 + 3NH_3$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2044). — Wird aus der Lösung in Alkalien, durch Säuren, in schweren, dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich in kaltem Alkohol und in Benzol+Aether. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkelkirschfarbenen Lösung. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Niederschläge. Reduktionsmittel (SO_2, HJ...) wirken schwer ein. — $Ag_3.C_7H_3O_5$ (bei 120°). Fast schwarzer Niederschlag. Zeigt nach dem Trocknen einen lebhaften grünlichgelben Metallglanz.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_8 = C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Trioxytoluchinon und Acetylchlorid bei 100° (MERZ, ZETTER). — Gelblich metallglänzendes (krystallinisches?) Pulver. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Wird beim Erwärmen mit Sodalösung verseift.

3. **p-Xylochinon** (Phloron) $C_8H_8O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2.O_2(CH_3:CH_3:O:O = 1:4:2:5)$. *Bildung.* Bei der Destillation der bei 190—220° siedenden Antheile des Kresols aus Steinkohlentheer (ROMMIER, BOUILHON, *J.* 1862, 322; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 423) oder aus Buchenholztheer (RAD, *A.* 151, 158) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen von p-Diamidoxylol (NIETZKI, *B.* 13, 472) oder von Amido-p-Xylol (CARSTANJEN) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure. — *Darstellung.* Eine Mischung von 2 Thln. Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 190—220°) und 3 Thln. Vitriolöl bleibt 24 Stunden stehen, bis dieselbe, auf Zusatz von Wasser, kein unverbundenes Kresol mehr abscheidet. Dann fügt man das sechsfache Volumen Wasser hinzu und endlich genügend Braunstein. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaktion und Aufschäumen ein, die man durch Abkühlen mäßigt. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Ein Theil des Phlorons geht im festen Zustande über, der andere Theil bleibt im wässrigen Destillat gelöst und wird der Lösung durch Aether entzogen. Man reinigt das Phloron durch Sublimiren (RAD). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5° (C.); 125° (N.). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, sowie in kaltem Alkohol; leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch schweflige Säure zu Hydrophloron reducirt. Verbindet sich mit conc. Salzsäure zu Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ und Dichlorhydrophloron. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat werden Mono- und Dichlorphloron erhalten.

Chlorphloron $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Phloron entstehen Mono- und Dichlorphloron. Das Monochlorderivat ist in kaltem, starkem Alkohol löslicher als das Dichlorderivat (RAD). Bei der Oxydation von Chlorhydrophloron (CARSTANJEN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Wird von SO_2 zu Chlorhydrophloron reducirt. Löst sich in kochender conc. Salzsäure unter Bildung von Dichlorhydrophloron.

Dichlorphloron $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. Hellgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in kochender Essigsäure und in Aether. Wird von SO_2 zu Dichlorhydrophloron reducirt (RAD). Schmelzp.: 175° (CARSTANJEN).

Dibromphloron $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Aus Phloron und Bromwasser (CARSTANJEN). — Sehr feine, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

Dibrom-m-Xylochinon $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf Mesitol s-$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ (JACOBSEN, *A.* 195,

271). — Große, goldgelbe, spitzwinkelig-rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Oxyisoxylochinon $C_8H_8O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem Diamidomesitylen $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ mit Eisenchloridlösung, CrO_3 u. s. w. (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 5 g salzsaurem Diamidomesitylen, 250 g H_2O, 12 g H_2SO_4 und 1 g $K_2Cr_2O_7$, so lange noch gelbes Destillat übergeht. Dann wird 1 g $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben, Wasser bis zum ursprünglichen Volumen, wieder destillirt u. s. w. Aus sämmtlichen Destillaten gewinnt man das Oxyisoxylochinon durch Ausschütteln mit Aether. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Riecht wie Chinon $C_6H_4O_2$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt in tief goldgelben, langen Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagirenden Körpers (sogar durch $CaCO_3$) rothviolett gefärbt. (Höchst empfindliche Reaktion — empfindlicher als Lackmustinktur). Wird von SO_2 zu Trioxyisoxylol $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ reducirt. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Körper $C_6H_6Cl(C_2H_3O_2)_3$ (?), der aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt, sich nicht in Wasser löst, aber sehr leicht in heißem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_8H_7O_3.K$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Oxyisoxylochinon in Aetheralkohol durch eine mit Aether versetzte alkoholische Kalilösung. — Schwarzer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Aeußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunrother Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, dunkeln Nadeln krystallisirt. Aeußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Oxyisoxylochinhydron. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer wässrigen Lösung von Trioxyisoxylol an der Luft. — Lange, dunkelbraune, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142—143° (F., S.).

4. Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2 = C_3H_7.C_6H_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Destilliren von Thymol (LALLEMAND, *J.* 1854, 592), Cymophenol $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 410) oder Dithymoläthan $CH_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)$ (STEINER, *B.* 11, 289) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Amidothymol zerfällt mit Bromwasser glatt in Thymochinon und NH_3 (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). — *Darstellung.* Man destillirt Amidothymol mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* 10, 297). — Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp.: 45,5°; Siedep.: 200° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 53). Riecht durchdringend. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder kalter, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 zu Hydrothymochinon reducirt; mit neutralem Kaliumsulfit entsteht Thymohydrochinonsulfonsäuresalz. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorhydrothymochinon. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid Chlorhydrothymochinondiacetat.

Polythymochinon. *Bildung.* Beim längeren Stehen einer ätherischen Thymochinonlösung am Licht (LIEBERMANN, *B.* 10, 2177). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, und ebenso beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, in gewöhnliches Hydrothymochinon über. Löst sich unzersetzt in heißer, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 selbst bei 180° nicht angegriffen. Brom wirkt nur sehr schwer ein.

Chlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Dichlorthymochinon und Chloramidothymol, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 178). $C_{10}H_{12}ClNO + 3HCl + H_2O = C_{10}H_{11}ClO_2 + NH_4Cl + 2HCl$. Man zieht die gefällten Chlorthymochinone mit Aether aus und destillirt sie mit Wasser, wobei zunächst Chlorthymochinon übergeht.

Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_7.C_6Cl_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Siehe Chlorthymochinon. Entsteht, neben wenig Chlorthymochinon, auch bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf Chlorthymochinonchlorimid (ANDRESEN). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Bräunt sich am Lichte. Wird von SO_2 nicht reducirt. Geht mit Sn und HCl in Hydrothymochinon über.

Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinon mit Bromwasser. Dibromthymochinon ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als Bromthymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 55). — Lange, gelbe Nadeln. Geht beim Auflösen in Kalilauge in Oxythymochinon über.

Beim Behandeln von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure entsteht, neben viel Dibromthymochinon, ein flüssiges Bromthymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). Dasselbe wird von Sn und HCl zu Hydrothymochinon reducirt und giebt mit alkoholischem Kali ein krystallisirtes, sublimirbares Oxythymochinon.

Dibromthymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Aus Thymochinon und Brom (CARSTANJEN). Aus Thymochinonchlorimid und HBr (ANDRESEN). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 73,5°. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydrothymochinon. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Dioxythymochinon (?). Mit alkoholischer Anilinlösung erhält man purpurviolette Blättchen (Dianilidothymochinon) (?).

Methylamidothymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H(CH_3)(NH.CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, nicht zu concentrirten, alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 97). $C_{10}H_{12}O_2 + NH_2(CH_3) = C_{11}H_{15}NO_2 + H_2$. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen destillirt. — Dunkelviolette Blättchen (aus sehr schwachem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird, in alkoholischer Lösung, von HCl oder H_2SO_4 sehr leicht gespalten in Methylamin und Oxythymochinon. Schweflige Säure wirkt in höherer Temperatur ein und bildet Hydrothymochinon, Dioxythymochinon u. a. Körper.

Dimethyldiamidothymochinon $C_{12}H_{18}N_2O_2 = (C_3H_7).C_6(CH_3)(NH.CH_3)_2.O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, concentrirten, alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin (ZINCKE). $C_{10}H_{12}O_2 + 2NH_2(CH_3) = C_{12}H_{18}N_2O_2 + H_4$. Scheidet sich zum gröfsten Theile beim Stehen der Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon (Z.). — Röthlichviolette, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt mit Benzoylchlorid ein in Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat. Wird in alkoholischer Lösung von Kali oder H_2SO_4 leicht zerlegt in Methylamin und Dioxythymochinon. Wässrige, schweflige Säure erzeugt bei 120—130° Oxy- und Dioxyhydrothymochinon.

Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln einer Chlorkalklösung in eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von salzsaurem Amidothymol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 169). Man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis das gefällte Oel und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Aether aus und reinigt das in Lösung gegangene Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf. — Durchdringend chinonartig riechendes Oel, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt. Verpufft bei 160—170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Chloramidothymol, Chlorthymochinon und Dichlorthymochinon. Ebenso entstehen beim Erwärmen mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure bromwasserstoffsaures Bromamidothymol, Dibromthymochinon und etwas Bromthymochinon. Mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht kein Bromamidothymol, sondern nur Bromthymochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° unverändert; mit Alkohol (von 98%) entsteht aber, bei dieser Temperatur, Thymochinon. Wird von wässriger schwefliger Säure zu Hydrothymochinon reducirt, während mit concentrirter Natriumdisulfitlösung Amidothymolsulfonsäure und ein bei 169—170° schmelzender (stickstoff-, chlor- und schwefelfreier) Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) erhält man p-Amidothymol und Hydrothymochinon.

Chlorthymochinonchlorimid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Chloramidothymol mit Chlorkalklösung (ANDRESEN). — Oelig. Zerfällt beim Uebergiefsen mit conc. Salzsäure in Chloramidothymol, Dichlorthymochinon und etwas Chlorthymochinon.

Oxythymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Bromthymochinon in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 57). Bei der Destillation von salzsaurem Diamidothymol oder von salzsaurem Diamidocymophenol mit Eisenchloridlösung entstehen zwei Oxythymochinone, von denen das eine (α) sich leichter mit den Wasserdämpfen verflüchtigt (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 399). Beim Sublimiren eines Gemenges der beiden Oxychinone sammelt sich die β-Modifikation in den höheren Schichten an.

α-Oxythymochinon. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 183—221°.

β-Oxythymochinon. Hellorangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 165—175°.

Gegen Lösungsmittel u. s. w. zeigen die beiden Oxythymochinone ein gleiches Verhalten. Beide sind leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether. Sie werden von Chloracetyl nicht angegriffen. Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit purpurrother Farbe. Mit Anilin entsteht eine in blauvioletten Nadeln krystallisirende Verbindung.

Ein Oxythymochinon entsteht auch beim Behandeln von Methylamidothymochinon mit Alkohol und HCl (ZINCKE, *B.* 14, 97). Schmelzp.: 174—175°.

Nach LADENBURG und ENGELBRECHT (*B.* 10, 1220) giebt es nur ein Oxythymochinon, das bei 169—172° schmilzt. Der von CARSTANJEN beobachtete höhere Schmelzpunkt rührt von einer Beimengung von Dioxythymochinon her (vrgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 79 und 613; LADENBURG, *B.* 10, 49).

Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Aus Oxythymochinon und Jodäthyl bei 100° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 60). — Sublimirt in goldgelben Blättchen.

Chloroxythymochinon $C_{10}H_{11}ClO_3 = OH.C_6Cl(CH_3.C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Chlordinitrocymol (erhalten aus Dinitrothymol und PCl_5) mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sublimirt leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit violetter Farbe in Aetzkali oder Pottasche. Geht beim Kochen mit Kali in Dioxythymochinon über.

Dioxythymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)_2C_6(CH_3.C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxythymochinon oder von Chloroxythymochinon mit Kalilauge; entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Dinitrothymoläthyläther (durch Zinn und Salzsäure) mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, ENGELBRECHT). Beim Behandeln von Dimethylamidothymochinon mit Alkohol und H_2SO_4 (ZINCKE, *B.* 14, 95). $C_{12}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + 2NH_2(CH_3)$. — Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Derivate: ZINCKE. — $Ba.C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich. — Pb.A. Grüner Niederschlag.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°.

Dibenzoat $C_{24}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$. Gelbliche, dicke Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 163°.

CCXI. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

Das α-Naphtochinon und alle übrigen (wasserstoffärmeren) Chinone entstehen leicht beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit CrO_3 und Essigsäure. Die Oxydation erfolgt stets nach der Gleichung $C_nH_{2m} + O_3 = C_nH_{2m-2}O_2 + H_2O$.

1. Chinone $C_{10}H_6O_2$.

1. **α-Naphtochinon** $C_{10}H_6\langle{O \atop O}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (GROVES, *A.* 167, 357). Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf α-Naphtylendiamin oder α-Amido-α-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 242), auf Naphtalidin, Dimethylnaphtalidin, γ-Naphtalidinsulfonsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 13, 2306). — Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat durch CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, werden drei isomere(?) Naphtochinone gebildet (O. MILLER, *B.* 14, 1600). — *Darstellung.* — Man löst salzsaures α-Amido-α-Naphtol in kochendem Wasser, setzt etwas H_2SO_4 und dann überschüssige, verdünnte Chromsäurelösung hinzu. Das meiste Naphtochinon krystallisirt beim Erkalten aus, den Rest entzieht man der Lösung durch Aether (LIEBERMANN). — 1 Thl. Naphtalidin wird in 25 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich $2^1/_2$ Thle. pulverisirtes Kaliumdichromat eingetragen. Aus dem entstandenen Niederschlage zieht man, nach dem Trocknen, durch Aether das Chinon aus (MONNET, REVERDIN, NOELTING). — Man löst je 5 g Naphtalin in 30 g Eisessig und giebt allmählich 15 g CrO_3 (gelöst in 10 ccm Wasser) hinzu, sodass stets eine lebhafte Einwirkung erfolgt. Dann wird aufgekocht, mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wird aus Ligroïn umkrystallisirt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 634). Oder besser: man giebt, nach erfolgter Einwirkung, 15 ccm Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade und lässt auf 20° abkühlen. Dann wird rasch vom Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser und dann von Soda, das Naphtochinon gefällt. Man krystallisirt dieses aus Ligroïn um

(JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 220). — Man behandelt Amido-α-Naphtol mit Chromsäuregemisch (siehe Darstellung von β-Naphtochinon) (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). Man reinigt das Chinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, trikline Nadeln. Schmelzp.: 125°. Verflüchtigt sich leicht im Wasserdampfstrome. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löslich in Alkohol und Eisessig und nicht unbedeutend löslich in Wasser. Riecht wie gewöhnliches Chinon $C_6H_4O_2$. Löst sich in Alkalien mit röthlich brauner Farbe. Wird von SO_2, in der Kälte, fast gar nicht angegriffen. Wird beim Erhitzen mit HJ und Phosphor zu Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ reducirt. Liefert mit Benzoësäure bei 160° die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht ein graues, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber theilweise in Eisessig löst, mit blauer Farbe (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). **Ammoniak** verwandelt das Naphtochinon in einen braunen, amorphen Körper. Mit primären Alkoholbasen entstehen aber krystallisirte, indifferente Körper. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Hydronaphtochinon. $2C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_5(NH.R)O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$. Sekundäre Basen wirken schwerer, tertiäre gar nicht ein.

Naphtochinonchlorimid $C_{20}H_{10}NClO_3 = C_{10}H_5 \begin{smallmatrix} C_{10}H_5.O_2 \\ \diagup O \\ \diagdown NCl \end{smallmatrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Amidonaphtol mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* 13, 1910). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Explodirt bei 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Naphtochinon mit 3 Thln. Benzoësäure auf 160° (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 221). $2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Auskochen mit Anilin. Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Naphtochinon. — Hellröthlichbraune, kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge; löst sich bei 300° in Anilin. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt, ohne Benzoësäure zu liefern. Mit $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure. HJ (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit Zinkäthyl bei 100° kein Gas.

Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2$. Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphtochinon aus Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Schmelzp.: 109—111°.

Dichlornaphtochinone $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2.O_2$. 1. α-Dchlornaphtochinon. *Bildung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 299). Beim Behandeln einer essigsauren Naphtalinlösung mit CrO_2Cl_2 (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* 149, 3). — *Darstellung.* Ein Gemenge von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtol und 3—4 Thln. $KClO_3$ wird in Salzsäure (gleiche Volume rohe Säure und Wasser) eingetragen. Zuletzt giebt man noch so lange $KClO_3$ hinzu, bis das gebildete rothgelbe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt. Diese werden erst mit Wasser, dann mit kaltem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189° (GRAEBE). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heißem Alkohol. Kalte Natronlauge wirkt langsam ein; löst sich leicht in kochender Natronlauge, mit carmoisinrother Farbe, unter Bildung von Chloroxynaphtochinon. Wird beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) langsam in Phtalsäure verwandelt. SO_2 wirkt sehr schwer ein. Alkalisulfite bewirken aber sehr leicht die Bildung einer Oxynaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor tritt Reduktion zu Dichlorhydronaphtochinon ein. Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Sn und HCl, dabei wird aber auch zugleich ein Theil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Pentachlornaphtalin. Liefert mit Anilin Chloranilidonaphtochinon. Aehnlich verläuft die Einwirkung von primären und sekundären Basen überhaupt. Es gelingt nicht das andere Chloratom zu eliminiren. Die gebildeten Amine lösen sich in, mit einigen Tropfen Alkohol versetzter, Natronlauge mit rother oder tiefvioletter Farbe. Beim Kochen mit Natron oder Säuren zerfallen sie in Chloroxynaphtochinon und die Basen (PLAGEMANN, *B.* 15, 484). Mit Diphenylamin verbindet sich Dichlornaphtochinon nicht.

2. β-Dichlornaphtochinon. Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphtochinon aus Dinitronaphtol (PLAGEMANN). — Schmelzp.: 152—153°.

Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Hexachlornaphtalin mit Salpetersäure (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt in hoher Temperatur und verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Alkohol;

sehr wenig löslich in siedendem Aether, ziemlich leicht in siedendem Steinöl. Wird von Alkalien in Pentachloroxynaphtochinon übergeführt.

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. α-Naphtol oder Dinitro-α-Naphtol mit 2 Thln. Jod, 7 Thl. Brom und viel Wasser, am Kühler. Das Produkt wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1065). — Kleine Körner. Schmelzp.: 149,5°; die sublimirte Substanz schmilzt bei 151,5°. 1 Thl. löst sich bei 13° in 102 Thln. Alkohol (von 98%). Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Eisessig; leicht in siedendem Weingeist oder Eisessig. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Wird von Alkalien leicht zersetzt in HBr und Bromoxynaphtochinon.

Methylamidonaphtochinon $C_{11}H_9NO_2 = (NH.CH_3)C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Naphtochinon mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisirten, Lösung von Methylamin, verdunstet nahe zur Trockne, giebt dann Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle. (PLIMPTON, *Soc.* 37, 639). — Hellrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure auf 150° ein sehr unbeständiges, farbloses Reduktionsprodukt.

Dimethylamidonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = [N(CH_3)_2]C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wird durch Sn und HCl leicht reducirt.

Aethylamidonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = (NH.C_2H_5)C_{10}H_5O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn (PLIMPTON).

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = (NH.C_6H_5)C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Entsteht nicht nur aus Naphtochinon und Anilin, sondern auch beim Stehen einer alkoholischen, mit Anilin versetzten Lösung von Hydronaphtochinon, an der Luft (PLIMPTON). Beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 82). — *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Naphtochinon mit überschüssigem (2 Thln.) Anilin, fällt die Lösung mit Wasser und Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus wässrigem Alkohol um. — Glänzende, rothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn; unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich mit Purpurfarbe in alkoholischem Kali. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol oder beim Kochen mit verd. Natronlauge in Anilin und Oxynaphtochinon. Mit Zn und HCl oder mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein farbloses, unbeständiges Reduktionsprodukt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin (und Alkohol) auf 200°.

Diphenylamidonaphtochinon $C_{22}H_{17}NO_2$ (?) $= [N(C_6H_5)_2]C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Diphenylamin verbindet sich mit Naphtochinon nur bei Gegenwart von HCl. Die Lösung beider Körper in Alkohol wird mit starker Salzsäure (10 ccm auf je 5 g Naphtochinon) versetzt, 20 Minuten lang im Wasserbade gekocht und dann mit Wasser gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, fällt die heiße Lösung mit HCl, erwärmt den Niederschlag mit Sodalösung und fällt ihn dann wiederholt aus seiner Lösung in Benzol durch Ligroïn. Schließlich wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt (PLIMPTON). — Purpurfarbene Nadeln. Schmelzp.: 164°. Wird von wässriger, schwefliger Säure bei 150° in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}NO_3 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylamidonaphtochinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (P.). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 172—173°.

o-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und α-Naphtochinon. Wird leichter rein erhalten durch Kochen von Oxy-α-Naphtochinon mit (2 Thln.) o-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 689). — Hellrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

p-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = (NH.C_7H_7)C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Aus Naphtochinon und p-Toluidin (PLIMPTON). Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit p-Toluidin und Alkohol) ELSBACH). Beim Erhitzen von p-Toluido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 150° (ELSBACH). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 200° (P.); 202—203° (E.). Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge; löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe.

p-Bromanilidonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon mit p-Bromanilin; beim

Kochen von Bromanilidobromnaphtochinon mit alkoholischem Kali (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rothe Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). Schmelzp.: 266—269°. Zerfällt durch Alkalien oder Säuren in Oxynaphtochinon und p-Bromanilin.

Nitranilidonaphtochinon $C_{16}H_{10}N_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_5O_2$. 1. m-Nitranilid. *Bildung.* Durch längeres Kochen von α-Naphtochinon mit m-Nitranilin und Alkohol (BALTZER). — Gleicht dem p-Nitranilid. Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

2. p-Nitranilid. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anilidonaphtochinon mit salpetriger Säure oder mit rauchender Salpetersäure; beim Kochen von α-Naphtochinon mit p-Nitranilin und Alkohol oder von Oxynaphtochinon mit p-Nitranilin und Eisessig (BALTZER). — Flache, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol und Eisessig, leicht in Vitriolöl; unlöslich in Soda. Wird beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure langsam zerlegt in Oxynaphtochinon und p-Nitranilin.

Naphtochinonphenylendiamin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitranilidonaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium (BALTZER). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Toluol. Liefert bei der Spaltung Oxynaphtochinon.

Methylamidochlornaphtochinon $C_{11}H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus Dichlornaphtochinon und Methylamin, in alkoholischer Lösung (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylamidochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und Dimethylamin (PLAGEMANN). — Scharlachrothe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylamidochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = NH(C_2H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und Aethylamin (PLAGEMANN). — Bräunlichrothe Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Anilidochlornaphtochinon $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon, Anilin und Alkohol, in der Wärme (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189). — Lange, kupferrothe Nadeln. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heißem Eisessig. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird von Zinnchlorür zu Chloranilidohydronaphtochinon reducirt.

p-Bromanilidochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClBrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Dichlornaphtochinon, p-Bromanilin und Eisessig auf 170—190°; durch Uebergießen von in CS_2 vertheiltem Anilidochlornaphtochinon mit Brom (P.). — Kirschroth. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Nitranilidochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClN_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin (P.). — Gelbrothe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzp.: 245°.

p-Nitranilidochlornaphtochinon $NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus p-Nitranilin und Dichlornaphtochinon; beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von Anilidochlornaphtochinon mit Salpetersäure (P.). Entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in Anilidochlornaphtochinon, das in Alkohol oder Eisessig vertheilt ist. In Gegenwart von wenig Essigsäure entsteht zunächst eine Nitrosoverbindung, die aus der Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie krystallisirt aus Benzol in breiten, gelben Nadeln, schmilzt bei 126° und wandelt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder heißem Eisessig in Nitranilidochlornaphtochinon um (P.). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 282°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig.

o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{12}ClNO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus Dichlornaphtochinon und o-Toluidin (P.). — Kupferroth, metallglänzend. Schmelzp.: 152°.

Brom-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Bromiren von o-Toluidochlornaphtochinon (P.). — Kirschroth. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Nitro-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von o-Toluidochlornaphtochinon (P.). — Ziegelroth. Schmelzp.: 230°.

p-Toluidochlornaphtochinon $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus Dichlornaphtochinon, p-Toluidin und Alkohol oder Eisessig (P.). — Metallglänzende, carmoisinrothe Prismen. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natron mit tiefvioletter Farbe.

Brom-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$.

Darstellung. Durch Eintragen von Brom in mit CS_2 übergossenes p-Toluidochlornaphtachinon (P.). — Kirchrothe, seideglänzende, pilzförmig zusammengewachsene Nädelchen. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natron ist tief violett gefärbt.

Nitro-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Toluidochlornaphtochinon mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (P.). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilidobromnaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Aus Bromoxynaphtochinon und Anilin (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rubinrothe, vier- und achtseitige Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure. Zerfällt, schon beim Lösen in kalter Natronlauge, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

p-Bromanilidobromnaphtochinon $C_{16}H_9Br_2NO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anilidonaphtochinon mit (2 Mol.) Brom, in Gegenwart von CS_2 oder Eisessig; bei längerem Kochen von Bromoxychinon mit p-Bromanilin und Eisessig (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Wird von wässriger, schwefliger Säure nicht angegriffen. Mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Reduktionsprodukte, die beim Stehen an der Luft wieder in Bromanilidobromnaphtochinon übergehen. Löst sich mit blauer Farbe in alkoholischem Kali und liefert beim Kochen damit Bromanilidonaphtochinon.

Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oximidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\langle{NH \atop O}$ mit Salzsäure (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377) oder mit Alkalien (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 321). $C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol mit verd. Salzsäure auf 180°. $C_{10}H_5(OH)(NH)_2 + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)O_2 + 2NH_3$ (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1315). Beim Kochen von Anilidonaphtochinon mit Natronlauge oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (BALTZER, *B.* 14, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 140—150° (ZINCKE, *B.* 14, 1496). Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit HCl (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 80). — *Darstellung.* Man trägt in mäfsig concentrirte, siedende Sodalösung salzsaures Diimidonaphtol portionenweise ein und fällt die Lösung mit HCl (DIEHL, MERZ). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (LIEBERMANN, JACOBSON). Sublimirt, zum Theil unzersetzt, in röthlichgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Liefert beim Behandeln mit Sn und HCl Trioxynaphtalin $C_{10}H_5(OH)_3$ und beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin. Giebt beim Kochen mit Anilin und Essigsäure Anilido-α-Naphtochinon. Oxynaphtochinon und NH_3: LUDWIG, MAUTHNER, *J.* 1880, 734. — Ziemlich starke Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind roth und in Wasser löslich.

Das rothe **Natriumsalz** wird aus der wässrigen Lösung durch Natron gefällt. — Das **Baryumsalz** löst sich leicht in heifsem Wasser und bildet rothe Krystalle (GRAEBE, LUDWIG). — Ag. $C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (aus heifsem Wasser) (G., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (BALTZER). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin β-Naphtochinondianilid.

Chloroxynaphtochinon (Chlornaphtalinsäure) $C_{10}H_5ClO_3 = OH.C_{10}H_4Cl.O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 293). Beim Behandeln von Dichlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (LAURENT). — Darstellung im Grofsen: P. und E. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507. — Gelbe Nadeln. Schmilzt etwas über 200° (GRAEBE, *A.* 149, 14). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Phtalsäureanhydrid entsteht auch beim Glühen des Kalium- oder Baryumsalzes (GRAEBE). Wird von Reduktionsmitteln in einen farblosen Körper [$C_{10}H_4Cl(OH)_3$?] übergeführt, der sich aber sehr rasch wieder zu Chloroxynaphtochinon oxydirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Pentachlornaphtalin; beim Glühen mit Natronkalk wird Benzol gebildet. — Kräftige Säure. Die Salze sind gelb oder roth und meist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: LAURENT; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 14; GRAEBE; P. und E. DEPOUILLY. — $K.C_{10}H_4ClO_3$ (bei 100°). Carmoisinrothe Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Lange,

seideglänzende, eigelbe, Nadeln (L.; G.). Wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in heißem.

Pentachloroxynaphtochinon $C_{10}HCl_5O_3 = OH.C_{10}Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Perchlornaphtochinon mit Kali (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind roth.

Bromoxynaphtochinon $C_{10}H_5BrO_3 = OH.C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibromnaphtochinon mit Sodalösung; beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Brom, unter Zusatz von etwas Jod (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1066). Beim Kochen von Bromanilidobromnaphtochinon mit verd. Natronlauge oder mit Alkohol und Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilido-α-Naphtochinon (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 196,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Phtalsäure. Die Salze sind meist wenig löslich. — $K.C_{10}H_4BrO_3 + 4H_2O$. Kleine, dunkelrothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Löslich in 1464 Thln. Wasser von 13°. — $Ag.\bar{A}$. Kirschrother, körniger Niederschlag.

Nitrooxynaphtochinon $C_{10}H_5NO_5 = OH.C_{10}H_4(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Oxynaphtochinon in 10 Thln. Vitriolöl wird, unter Abkühlen, mit der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden gießt man die Masse in Schnee und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1317). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroïn, Benzol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in HCN und Phtalsäure. Wird von verd. Salpetersäure sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangerothe Schuppen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Scheidet sich aus heißen Lösungen in kurzen, rothen Prismen ab. Krystallisirt aus kalten (verdünnteren) Lösungen mit $4^1/_2H_2O$ in sehr langen, feinen goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $Ag.\bar{A}$. Dunkelgelbe Spieße, leicht löslich in heißem Wasser.

Amidooxynaphtochinon $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_4(NH_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Uebergießen 1 Thl. Nitrooxynaphtochinon und $1^1/_2$ Thln. Zinn mit 3 Thln. rauchender Salzsäure; oder durch Behandeln von Nitrooxynaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium und Fällen der Lösung mit Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). — Dunkelbraunrothe Nadeln. Färbt sich gegen 100° schwarz. Lässt sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe, wenig in der Kälte. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefblauer Farbe. Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Sn und HCl entsteht eine farblose Lösung [Bildung von Amidotrioxynaphtalin $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_3$?]. Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180° in NH_3 und Dioxynaphtochinon. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Dunkelviolettblauer Niederschlag. Löst sich etwas in heißem Wasser mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag.

Oxynaphtochinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen von Dichlornaphtochinon in sauren oder neutralen Alkalisulfiten scheiden sich Salze einer Trisulfonsäure aus. $C_{10}H_4Cl_2O_2 + 3KHSO_3 = (SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2HCl$ (GRAEBE, *A.* 149, 9). Durch Behandeln mit Alkalien geht dann das Trisulfonsäuresalz in Oxynaphtochinonsulfonsäuresalz über. $(SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2KOH = C_{10}H_4(OH)(SO_3K)O_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$.

Salz der Oxynaphtochinonsulfonsäure. $C_{10}H_4SO_6.K_2$ (bei 140°). Gelbrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in conc. Alkalien, unlöslich in Alkohol. Giebt mit $BaCl_2$ einen gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Salze der Trisulfonsäure. $C_{10}H_5S_3O_{11}.Na_3 + 3H_2O$. Undeutliche Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $C_{10}H_5S_3O_{11}.K_3 + 2H_2O$. Große Oktaëder. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt.

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure (?) $C_{10}H_5ClSO_6 = OH.C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$, beim Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 83). — *Darstellung.* Siehe Chloroxynaphtalinsäure (S. 1583). Die wässrige, von der Chloroxynaphtalinsäure durch Aether befreite, Lösung scheidet kei längerem Stehen Krystalle des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$ ab, welche man mit Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

$K.C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen Naphtochinon (?). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. —

Bei einigen Darstellungen erhielt HERMANN statt des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$, ein Salz $K_2.C_{20}H_9Cl_3S_2O_{12}$. Dasselbe glich ersterem Salze, war aber in Alkohol weniger schwer löslich.

Dioxynaphtochinone $C_{10}H_6O_4 = (OH)_2.C_{10}H_4O_2$. 1. α-Dioxynaphtochinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidooxynaphtochinon mit verd. Salzsäure auf 180°. $C_{10}H_4(NH_2)(OH)O_2 + H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + NH_3$ (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1322). — Rothbraune, feine Nadeln (aus Essig); dunkelrothe Schüppchen (aus Eisessig). Wenig löslich in Aether, Benzol und in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist dunkelviolettblau. Sublimirt, unter starker Zersetzung, in zinnoberrothen Nädelchen. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phtalsaure oxydirt. Liefert mit Sn und HCl eine farblose Lösung, wahrscheinlich von Tetraoxynaphtalin $C_{10}H_4(OH)_4$. Die Salze sind meist dunkel gefärbt und wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_4O_4$. Schwarzvioletter Niederschlag. — Pb.Ā. Dunkelblauer Niederschlag. — Ag_2Ā. Graublaue Fällung; nimmt, nach dem Trocknen, messingfarbenen Glanz an.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4(C_2H_3O_2)_2O_2$. Braune Schüppchen (aus verdünntem Alkohol) (D., M.).

2. β-Dioxynaphtochinon (Naphtazarin). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit Zink und Vitriolöl auf 200° (ROUSSIN, *J.* 1861, 955; AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 251). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 400 g gewöhnlicher und 40 g rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt 40 g Dinitronaphtalin ein und dann 5—10 g granulirtes Zink in kleinen Antheilen, so dass die Temperatur des Gemisches zwischen 195—200° bleibt. Nach 1/4 Stunde giefst man die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Wasser, filtrirt kochend heifs und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Sublimation (LIEBERMANN, *A.* 162, 330). — Sublimirt in rothbraunen Nadeln. Wenig löslich in Aether und in kochendem Wasser, reichlich mit rother Farbe in Alkohol und krystallisirt daraus in grünbraun glänzenden Nadeln. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe und in Vitriolöl mit Fuchsinfarbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin und beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. — Beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von β-Dioxynaphtochinon mit $BaCl_2$ entsteht ein blauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag $(Ba.C_{10}H_4O_4)_2.Ba(OH)_2$ (bei 120°) (LIEBERMANN).

Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5 = (OH)_3.C_{10}H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dioxynaphtochinon mit Vitriolöl auf 200°. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von β-Dioxynaphtochinon aus α-Dinitronaphtalin, Zn und H_2SO_4 (AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 439). Der in Wasser unlösliche Antheil des rohen β-Dioxynaphtochinons wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit HCl gefällt. — Amorph, schwarz, nimmt nach dem Trocknen einen röthlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heifsen Gemisch von Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin.

2. **β-Naphtochinon** (Strukturformel: CH, C, CO; CH, CO; CH, CH; CH, C, CH). *Bildung.* Beim Behandeln von Amido-β-Naphtol mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 153). — *Darstellung.* Man löst 1,8 Thle. Amido-β-Naphtol in (6 Thln.) verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) und giefst die Lösung in eine Lösung von (3 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ in (20 Thln.) Wasser. Das Chinon scheidet sich sofort aus (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 202; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 49). — Kleine rothe Nadeln (aus Aether); hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Benzol). Erweicht, unter Schwärzung und Zersetzung, bei 115—120°. Unterscheidet sich von α-Naphtochinon durch seine Farbe, Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Leicht zersetzbar. Löslichkeit wie bei α-Naphtochinon. Wird von SO_2 oder HJ in β-Hydronaphtochinon übergeführt. Liefert bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder beim Behandeln mit $KMnO_4$ Phtalsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Dinaphtyldichinhydron. Die Lösung von Naphtochinon in verdünntem Alkali ist gelb und absorbirt lebhaft Sauerstoff. Liefert mit Anilin Anilidonaphtochinon und bei überschüssigem Anilin Naphtochinondianilid.

Nitro-β-Naphtochinon $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *Darstellung* Man erwärmt ein Gemisch von 10 Thln. β-Naphtochinon und 72 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) kurze Zeit im Wasserbade und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus dem 15-fachen seines Gewichtes kochen-

den Benzols und dann wiederholt aus dem doppelten Gewicht kochenden Eisessigs um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 203). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 158°. Wenig löslich in Wasser und in Aether; unlöslich in CS_2, löslich in Benzol und kochendem Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig. Zersetzt sich beim Auflösen in Vitriolöl. Wird von SO_2 reducirt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure.

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = OH_\beta.C_{10}H_5 \langle {O_\alpha \atop (N.C_6H_5)_\alpha} = NH(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$ (?).

Darstellung. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon mit einer alkoholischen Lösung von $1^1/_2$ Thln. Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 75; ZINCKE, *B.* 14, 1494). — Rothe, gold- bis grünglänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 240° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Wird von wässriger schwefliger Säure, beim Kochen, nicht reducirt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in heißem Benzol, viel leichter in heißem Eisessig. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure ein hellgelbes Salz, das von Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren (Salzsäure) in Anilin und Oxy-α-Naphtochinon; die gleiche Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, beim Erhitzen mit C_2H_5Br und durch Behandeln des Silbersalzes $Ag.C_{16}H_{10}NO_2$ mit Acetylchlorid (Z.). Wandelt sich daher bei längerem Kochen mit Eisessig in das Anilido-α-Naphtochinon um. Liefert mit conc. Salpetersäure ein Nitroprodukt. Brom, in eine Lösung des Anilids in CS_2 eingetragen, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von Naphtochinon-p-Bromanilid (auch aus β-Naphtochinon und p-Bromanilin darstellbar) zerlegt. Erhitzt man β-Anilidonaphtochinon mit Essigsäure auf 140—150°, so entsteht daneben noch etwas Oxy-α-Naphtochinon. Wird von SO_2, in der Wärme, nicht reducirt. Unterscheidet sich von Anilido-α-Naphtochinon durch seine Löslichkeit in kalten Alkalien. Verhält sich wie eine schwache Säure: bildet Salze und Alkylderivate; die Einführung von Säureradikalen gelingt aber nicht (Z.).

Salze: ZINCKE. — Die Alkalisalze sind harzig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{10}NO_2)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zink- und Quecksilberoxydsalz krystallisiren. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Die Aether erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Anilids mit (1 At.) Natrium und etwas überschüssigem Alkylbromid. Man erwärmt einige Zeit, setzt etwas Natronlauge hinzu, um unverändertes Anilid gelöst zu halten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ZINCKE, *B.* 15, 282). — Die Aether werden durch Natronlauge etwas verharzt, aber nicht verseift. Sie lösen sich leicht in heißer Essigsäure; die Lösung färbt sich beim Kochen violett und hält dann Anilido-β-Naphtochinon, neben etwas Anilido-α-Naphtochinon.

Methyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (ZINCKE). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit $C_2H_5.Br$ (Z.). — Orangegelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in heißem Alkohol in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure Oxynaphtochinon und bei 106° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden bei 105—106° schmelzende, gelbe Nadeln erhalten, aber kein Anilido-β-Naphtochinon (Z., *B.* 15, 283).

Propyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Gleicht dem Aethyläther. Schmelzp.: 103—104° (Z.).

Isopropyläther $C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Große, röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure bei 111—113° schmelzende, gelbe Nadeln und beim Erwärmen mit Vitriolöl Anilido-β-Naphtochinon.

β-Anilidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, *B.* 15, 284). Leitet man salpetrige Säure zu, in Alkohol vertheiltem, Anilidonaphtochinon, unterbricht das Einleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist und lässt kalt stehen, so scheiden sich farblose Nadeln einer Alkoholverbindung des Nitrosonaphtochinonanilids $C_{16}H_{10}(NO)NO_2.C_2H_6O$ (?) aus. Beim Erwärmen verliert die Verbindung Alkohol und hinterlässt freies **Nitrosonaphtochinonanilid**, das man auch sofort erhält, wenn man Anilidonaphtochinon mit Alkohol und Essigsäure übergießt und salpetrige Säure einleitet. Die Nitrosoverbindung bildet rothe Nadeln. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natronlauge in einen gelben Körper $C_{16}H_8N_2O$ (?) umgewandelt, der aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt und bei 217° schmilzt.

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfitlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung **Amidonaphtochinonanilid** $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heißer Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Amidonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{18}H_9(NH)NO_2$, der aus heißer Essigsäure in feinen Blättchen krystallisirt und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Amidonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkalien liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$.

Naphtochinondianilid $C_{22}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5)\beta.C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}O\\N(C_6H_5)_\alpha\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heißen, alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B.* 14, 1900), Oximidonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) oder von salzsaurem Diimidonaphtol (GOËS, *B.* 13, 124) mit Anilin. — *Darstellung.* Man erhitzt eine essigsaure Lösung von salzsaurem Diimidonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481).

Ist auf S. 1303 als Diphenyldiimidonaphtol beschrieben.

Schmelzp.: 179—180° (ZINCKE). Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, conc. Salpetersäure und Brom wirken substituirend. Reduktionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. — Die Salze sind goldgrün bis schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure und Naphtochinondianilid.

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. — $C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird vom Alkohol zerlegt. — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nädelchen; sehr beständig. — $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.

Aethylanilidonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 691). — Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

o-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}O\\N(C_7H_7)\end{matrix}\right.$. *Darstellung.* Durch Kochen gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° in o-Toluidin und Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert.

p-Toluidonaphtochinon $OH.C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}O\\N(C_7H_7)\end{matrix}\right.$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Wandelt sich beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° um in p-Toluido-α-Naphtochinon. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Der Aethyläther schmilzt bei 132—133°. Das Nitrosonaphtochinontoluid bildet lange, rothe Nadeln, die bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Das blaue Amidonaphtochinontoluid liefert ein bei 190—191° schmelzendes Acetylderivat und ein bei 260—265° schmelzendes Oxydationsprodukt (ZINCKE, *B.* 15, 287).

Naphtochinonditoluid — s. Ditolyldiimidonaphtol S. 1303.

Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 10 Min. lang 1 Thl. β-Naphtochinon mit 10 Thln. verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig.

Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Dinaphtyldichinon verwandelt.

Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Beim Schütteln von Dinaphtyldichinhydron mit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES). — Orangefarbene, kleine Prismen. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt.

Dinaphtyldihydrochinon (Dinaphtyldichinol) $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Stehen von Dinaphtyldichinhydron (oder Dinaphtyldichinon) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässrigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter, Essigsäure). Schmelzp.: 176—178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig. Wird leicht zu Dinaphtyldichinon oxydirt.

2. **Guajenchinon** $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.

CCXII. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

Chinon $C_{12}H_8O_2$.

Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4.O_2$ — s. S. 1353.

Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4.O_2$ — s. S. 1353.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ — s. S. 1372.

CCXIII. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Chinone** $C_{13}H_8O_2$.

1. **Fluorenchinon.** *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 500). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederchlag aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. Wässrige schweflige Säure erzeugt bei 100° ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt.

Durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten BEHR und DORP (*B.* 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden **Körpers** $C_{13}H_8O_2$, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirte **Dibromderivat** $C_{13}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht war dieser Körper Fluorenchinon.

2. γ-**Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus γ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—281°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem. Sublimirt ohne vorher zu schmelzen.

3. δ-**Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus δ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY). — Weifses Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 276—278°. Mäfsig löslich in Eisessig.

2. **Dithymoläthylenchinon** $C_{22}H_{26}O_2$ — s. S. 1357.

CCXIV. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Im Anthrachinon $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ sind 2 Sauerstoffatome an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen

in welcher Weise die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Formel des Anthrachinons kann nähmlich geschrieben werden:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle\begin{matrix}C:O\\C:O\end{matrix}\rangle C_6H_4.$$

Die zweite Formel ist die eines Diketones und wirklich erinnert das Anthrachinon, in seinem Verhalten, vielfach an diese Körperklasse.

Im Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ sind aber ganz unzweifelhaft 2 Wasserstoffatome in der o-Stellung durch 2 Sauerstoffatome vertreten. Auch hier ist eine zweifache Auffassung möglich:

$$\begin{matrix}C_6H_4.C.O\\|\quad\|\;\,|\\C_6H_4.C.O\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_4.CO\\|\quad\;\;|\\C_6H_4.CO\end{matrix}$$

Die zweite Formel ist die eines Diketons (Phenanthrenchinon verbindet sich wie viele Ketone mit Alkalidisulfiten).

Im Anthrachinon ist jede CO-Gruppe mit zwei Benzolresten C_6H_4 verbunden, im Phenanthrenchinon nur mit einem (SOMMARUGA, *B.* 12, 981).

1. Chinone $C_{14}H_8O_2$.

1. **Anthrachinon** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$. [Strukturformel: zwei Sechsringe, verbunden durch —CO— oben und —CO— unten; Stellungen 1_1, 2_1, 3_1, 4_1 am linken Ring, 1, 2, 3, 4 am rechten Ring.] *Bildung.* Bei der Oxydation von Anthracen (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 366; ANDERSON, *A.* 122, 301). Bei der Destillation von Calciumbenzoat (Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzophenon) (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908) und auch bei der Destillation von Benzoësäure mit P_2O_5, wahrscheinlich infolge vorheriger Bildung von o-Benzoylbenzoësäure. Diese Säure (aber nicht p-Benzoylbenzoësäure) liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht Anthrachinonsulfonsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Bei der Oxydation von o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure (BEHR, DORP, *B.* 6, 753; 7, 16). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ und Benzol mit Zinkstaub auf 220° (PICCARD, *B.* 7, 1785) oder aus Phtalylchlorid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 29, 49). — *Darstellung.* Man trägt in die heifse Lösung von 1 Thl. Anthracen in Eisessig 2 Thle. gepulvertes Kaliumdichromat ein, kocht bis die Lösung tief grün geworden ist und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird destillirt (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 285). — Darstellung im Kleinen (Vorlesungsversuch). Man leitet in die siedende Lösung von 1 Thl. Anthracen in 4—6 Thln. Alkohol Chlor ein oder fügt Brom hinzu. Man filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlauge und sublimirt ihn hierauf (CLAUS, *B.* 10, 926). — Darstellung im Grofsen. Man oxydirt Anthracen mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Das rohe Anthrachinon wird, nach dem Trocknen, mit der $2^1/_2$ fachen Menge Vitriolöl auf 80—100° erhitzt und die Lösung, nach dem Erkalten, in die 20fache Menge kochenden Wassers gegossen. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird der Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen (E. KOPP, *J.* 1878, 1188). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 587). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 273° (GRAEBE, LIEBERMANN). Spec. Gew. = 1,419—1,438 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas reichlicher in heifsem Benzol, wenig in kaltem. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,05 Thl. und bei Siedehitze 2,249 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Thle. und bei 100° 2,56 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen. Alkoholisches Kali ist bei 200° ohne Wirkung. Geht beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° ziemlich glatt in Benzoësäure über (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 129). $C_{14}H_8O_2 + 2KHO = 2C_7H_5O_2.K$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Oxanthranol $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen Dihydroanthranol $C_{14}H_{12}O$ und Anthranol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure

und Phosphor wird zunächst Anthranol $C_6H_4\langle{C(OH) \atop CH}\rangle C_6H_4$ gebildet, dann Anthracen und hierauf Anthracenhydrür. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen erhalten. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 200° entsteht Trichloranthracen. $C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_7Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Brom ist in der Kälte ohne Wirkung; bei 100° erzeugt es Dibromanthrachinon. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthrachinonmono- und disulfonsäure.

Reaktion auf Anthrachinon. Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) mit etwas Natriumamalgam, gieſst absoluten (alkoholfreien) Aether hinzu und schüttelt um. Gieſst man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rothe Färbung, die beim Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet. Uebergieſst man das Gemenge von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Bei ruhigem Stehen treten beide Färbungen wieder auf (Claus, *B.* 10, 927). — Man stellt Anthrachinondisulfonsäure dar und wandelt diese, durch Schmelzen mit Kali, in Alizarin um.

Constitution des Anthrachinons. Im Anthrachinon befinden sich die CO-Gruppen in beiden Benzolresten (C_6H_4) in der o-Stellung. Aus gebromter Phtalsäure lässt sich durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Brombenzoylbenzoësäure darstellen, und diese geht durch Erhitzen mit Vitriolöl in Bromanthrachinon über. $C_6H_3Br\langle{CO_2H \atop CO_2H} + C_6H_6 = C_6H_3Br\langle{CO_2H \atop CO.C_6H_5} + H_2O = C_6H_3Br\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4 + 2H_2O$. In diesem Bromanthrachinon befinden sich die CO-Gruppen zum Benzolrest C_6H_3Br in der o-Stellung, weil beide CO-Gruppen der ursprünglich angewandten Bromphtalsäure angehören. Unbekannt ist nur die Stellung der CO-Gruppen im Benzolrest C_6H_4. Durch Erhitzen mit Kali auf 160° geht das Bromanthrachinon in Oxyanthrachinon über und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Es wird also bei dieser Oxydation der HO-haltige Benzolrest verbrannt und nicht der Rest C_6H_4, denn sonst müsste Oxyphtalsäure entstehen. $C_6H_3(OH)\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4 + O + H_2O = C_6H_3(OH) + {CO_2H \atop CO_2H}\rangle C_6H_4 = C_6H_3(OH)\langle{CO_2H \atop CO_2H} + C_6H_4$. Da nun in der Phtalsäure die CO-Gruppen benachbart liegen und diese Säure aus dem Reste ${CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ des Oxyanthrachinons entstanden ist, so müssen auch in dieser Hälfte des Anthrachinons die CO-Gruppen in der o-Stellung sich befinden (Pechmann, *B.* 12, 2125).

Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O = C_6H_4\langle{CCl_2 \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—120° erhitztes, o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + 6Cl = C_{14}H_8Cl_2O + 4HCl$ (Thörner, Zincke, *B.* 10, 1479). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Löslich in absolutem Alkohol, Eisessig, Ligroïn, Aether, Benzol. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sehr leicht in HCl und Anthrachinon und ebenso beim Erhitzen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° entsteht ein sehr beständiger Körper ($C_{14}H_8Cl_4$?), der bei 203—204° schmilzt und dessen Lösung in Ligroïn blau fluorescirt.

Dichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tetrachloranthracen mit CrO_3 und Essigsäure (Graebe, Liebermann, *A. Spl.* 7, 290); durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 100° (Diehl, *B.* 11, 179). — Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 180° (Diehl, *B.* 11, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 284—290°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Toluol, schwer in siedendem Benzol. Giebt beim Erhitzen mit Natron auf 200° Purpurin (?).

Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloranthrachinon mit (6 Thln.) $SbCl_5$ auf 200—220°; beim Kochen von Hexachloranthracen mit Chromsäuregemisch (Diehl). — Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Schmelzp.: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, CS_2, $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von heiſsem alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Pentachlorantrachinon $C_{14}H_3Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichloranthrachinon mit (7—8 Thln.) $SbCl_5$ auf 250°; durch Behandeln von Heptachloranthracen mit Chromsäuregemisch (Diehl). — Sublimirt ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Nitrobenzol. Zerfällt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 260—270° in CO_2, CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6.

Bromanthrachinone $C_{14}H_7BrO_2 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3Br$. 1. o-Bromantrachinon (das Brom bei 1). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Brom-o-Benzoylbenzoësäure mit (36 Thln.) Vitriolöl auf 180° (PECHMANN, *B.* 12, 2127). $C_6H_4Br.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_3Br(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Sublimirt leicht. Liefert beim Schmelzen mit Kali o-Oxyanthrachinon.

2. m-Bromantrachinon (das Brom bei 2). *Bildung.* Beim Behandeln von Tribromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich in heißem Benzol, kaum in kaltem. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Dibromanthrachinone $C_{14}H_6Br_2O_2$. 1. α-Dibromantrachinon. Beim Erhitzen von Antrachinon mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthrachinon mit $1^1/_2$—2 Thln. Brom und etwas Jod, im Rohr, auf 160°. Das mit Natron gewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, *B.* 11, 181). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 236,5° (DIEHL); 145° (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Destillirt fast unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Kali wirkt erst bei 200° ein und erzeugt dann Alizarin, neben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin.

2. β-Dibromanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2Br_2$(Br : Br = 1 : 2 ?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetrabromanthracen mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 555). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 174—175°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Etwas schwerer löslich als α-Dibromanthrachinon. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 250° nur Alizarin.

Tribromanthrachinone $C_{14}H_5Br_3O_2$. 1. Aus Dibromanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Antrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und in heißem Benzol, wenig in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 140° Dibromoxyanthrachinon, bei 180° Bromalizarin und bei 200° Purpurin (DIEHL, *B.* 11, 183, 190).

2. Aus Pentabromanthracen. *Darstellung.* Durch Behandeln von Pentabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1213). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Xylol.

Tetrabromanthrachinone $C_{14}H_4Br_4O_2$. 1. Aus Anthrachinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Tribromanthrachinon (Schmelzp.: 186°) mit Brom auf 320° oder durch Behandeln von Hexabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL, *B.* 11, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 295—300°. Leicht löslich in Toluol, $CHCl_3$, CS_2 und Nitrobenzol. Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 210° ein Trioxyanthrachinon.

2. Aus Hexabromanthracen. Nach HAMMERSCHLAG, (*B.* 10, 1213), soll bei der Oxydation von Hexabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure ein Tetrabromanthrachinon entstehen, das bei 370° noch nicht schmilzt, in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus CS_2 in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt. Beim Schmelzen mit Natron soll es Alizarin liefern.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° oder besser durch Behandeln von Heptabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn, sehr wenig in siedendem Toluol. Liefert beim Erhitzen mit Aetzkali auf 200° Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon, bei 240—250° Tribromdioxy- und Dibromtrioxyanthrachinon (DIEHL, *B.* 11, 187).

α-Nitroanthrachinon $C_{14}H_7NO_4 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(NO_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50) (PETERSEN, BOETTGER, *A.* 166, 147). — *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromanthracen in kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 978). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Anthracen und Anthrachinon. Mit Zinkstaub und Ammoniak erhält man bei 80° schmelzende Nadeln (Dihydroanthranol ?) (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Wird von Natriumamalgam oder KHS zu Amidoanthrachinon reducirt.

Imidohydroxylanthrachinon (?) $C_{28}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.NH.NH.C_{14}H_6(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroanthrachinon mit (12—16 Thln.) Vitriolöl auf 200° (PETERSEN, BOETTGER). — Pfirsichblüthrothes Pulver; sublimirt in rosarothen feinen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$,

Benzol und Eisessig. Löst sich in Kali mit rothvioletter Farbe, beim Erwärmen der Lösung entweicht NH_3.

Dinitroanthrachinone $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. 1. α-Dinitroantrachinon. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und Vitriolöl (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 147); bei längerem Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BOETTGER, PETERSEN, *B.* 166, 154). — Blassgelbe, mikroskopische, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Backt bei 252° zusammen; Schmelzp.: 256—260° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). Sublimirt in höherer Temperatur unter starker Verkohlung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas mehr in $CHCl_3$. Wird von conc. Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (10 Thln.) wässrigem Ammoniak (auf 195°) entsteht wesentlich α-Diamidoanthrachinon und daneben ein nur in Vitriolöl löslicher und (in kleiner Menge) ein in Baryt löslicher Körper. Zinkstaub wirkt, in Gegenwart von NH_3, heftig auf α-Dinitroanthrachinon ein und bildet erst Diamidoanthrachinon und dann Diamidohydroanthrachinon (?) (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 211). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Diimidodioxyanthrachinon.

Diimidodioxyanthrachinon $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. α-Dinitroanthrachinon mit 16—18 Thln. Vitriolöl auf 200° (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 155). — Dunkelviolette, körnige Aggregate (aus Alkohol). Lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Nadeln erhalten (LIEBERMANN, *B.* 4, 231). Verkohlt beim Erhitzen zum gröfsten Theile und liefert wenig eines violettrothen Sublimates. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$, schwerer in Benzol mit pfirsichblüthrother Farbe. Löslich in Alkalien.

2. β-Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz). *Bildung.* Beim Behandeln von Anthracen mit verd. Salpetersäure (FRITZSCHE, *Z.* 1869, 114; vrgl. ANDERSON, *A.* 122, 302). — *Darstellung.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38—1,40) und 250 ccm Wasser trägt man 15 g Anthracen ein, schüttelt bis alles Anthracen in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man filtrirt siedend heifs und löst je 1 g des Niederschlages in 1 l kochenden Alkohols (von 95 %). Aus der noch warmen Lösung scheidet sich Dinitroanthrachinon ab (FRITZSCHE). — Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen mit Dinitroanthrachinon. Man kocht dieselbe mit Eisessig und CrO_3, wobei das Chrysen zu Phtalsäure oxydirt wird, das Dinitroanthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 280° (SCHMIDT). Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in nahezu farblosen Blättchen. Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl einen Körper $C_{14}H_8N_2O_4$. Zeichnet sich durch die Fähigkeit aus mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche durch Farbe und Krystallform so charakterisirt sind, dass durch die Bildung dieser Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können (FRITZSCHE). Wird von $SnCl_2$ und Kalilauge in indifferentes Diamidoanthrachinon übergeführt, mit Sn und HCl entsteht aber ein anderer, basischer Körper (SCHMIDT).

Dinitroanthrachinon-Stilben $C_{14}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Orangerothe Blättchen (FRITZSCHE).

Dinitroanthrachinon-Anthracen $C_{14}H_{10}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 9 Thln. Anthracen und 10 Thln. Dinitroanthrachinon in 100 Thln. kochendem Toluol (FRITZSCHE). — Violette, rhombische Blättchen.

Dinitroanthrachinon-Chrysen $C_{18}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2Q_2$. *Darstellung.* Man setzt zur filtrirten Lösung von 40—50 g rohem (chrysenhaltigem) Anthracen in 5 l Alkohol (von 95 %) 30 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erhitzt im Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 250; vrgl. BOLLEY, TUCHSCHMIDT, *B.* 3, 811). — Sehr feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löst sich, sogar bei Siedehitze, äufserst wenig in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; durch Wasser wird aus der Lösung nur Dinitroanthrachinon gefällt, weil das Chrysen, als Sulfonsäure, in Lösung bleibt. Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich Dinitroanthrachinon aus. Hinterlässt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Chrysen, indem Diamidoanthrachinon in Lösung geht.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dinitroanthrachinon mit Vitriolöl auf 200° (SCHMIDT). — Schwarzes, glänzendes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit carmoisinrother Farbe; leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Bromnitroanthrachinon $C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von

1 Thl. Tetrabromanthracen mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 980). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) zu α-Amidoanthrachinon reducirt.

Bromdinitroanthrachinon $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tribromanthracen in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1333). Die Lösung wird längere Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 213°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Eisessig, weniger in Aether und Alkohol.

Dibromnitroanthrachinon $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Tetrabromanthracen mit conc. Salpetersäure, ehe noch alles gelöst ist (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1334; vrgl. *B.* 14, 980). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig. Wird von Natriumamalgam quantitativ in α-Amidoanthrachinon übergeführt, mit $SnCl_2$ entsteht aber Dibromamidoanthrachinon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Brom aus, und es entsteht ein phenolartiger Körper. Mit alkoholischem Ammoniak wird Tetrabromtetraimidoazoanthracen gebildet.

Dibromdinitroanthrachinon $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Tetrabromanthracen mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Schwefelsäure, 3 Thle. rauchende Salpetersäure) (CLAUS, DIERNFELLNER). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°. Nicht sublimirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6. Wird von Natriumamalgam schliefslich in α-Diamidoanthrachinon übergeführt. Mit $SnCl_2$ entsteht ein (aus Eisessig) in rothen Nadeln krystallisirender Körper (Dibromnitroamidoanthrachinon?), der von Natriumamalgam in α-Diamidoanthrachinon umgewandelt wird. Dibromdinitroanthrachinon giebt an Alkalien leicht Brom ab.

Tetrabromdinitroanthrachinon $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tetrabromanthracenbromid mit 15—20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 981). Daneben entsteht eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers. — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 105°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimirbar. Wird von Natriumamalgam und Alkohol zu α-Diamidoanthrachinon reducirt.

Amidoanthrachinone $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(NH_2)$. 1. α-Amidoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erwärmen von α-Nitroanthrachinon mit einer wässrigen Lösung von KHS (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 149); aus α-Nitroanthrachinon und Natriumamalgam (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 256°. Sublimirt in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Nur spurenweise löslich in kochender, rauchender Salzsäure.

2. m-Amidoanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 2 g anthrachinon-m-sulfonsaurem Ammoniak mit 25 ccm Ammoniak (von 25%) auf 190° (PERGER, *B.* 12, 1567; vrgl. BOURCART, *B.* 12, 1418; *Bl.* 33, 264). Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acetylanthramin $C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 302° (P.). Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Liefert mit HCl und H_2SO_4 krystallisirte Salze, die aber durch Wasser völlig zerlegt werden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidoanthrachinon scheiden sich braungelbe Flocken aus, die beim Erwärmen mit Alkohol gelb werden, bei 238—240° schmelzen und beim Kochen mit Aethylnitrit Anthrachinon liefern. Von kochendem Wasser wird der gelbe Körper in m-Oxyanthrachinon übergeführt. Beim Behandeln von Amidoanthrachinon mit HJ (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor entsteht Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$ und eine andere Base, die sich leicht und ohne Fluorescenz in Alkohol löst und auch in Kalilauge löslich ist (Unterschied von Anthramin). Diese Base geht bei weiterem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthramin über (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Auch beim Glühen von m-Amidoanthrachinon mit Zinkstaub entsteht Anthramin (?) (BOURCART).

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 257° (PERGER). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIEBERMANN). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und m-Amidoanthrachinon. Nicht sublimirbar. Löslich in Alkohol und Aether.

Diamidoanthrachinone $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. 1. α-Diamidoanthra-

chinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitroanthrachinon mit conc. wässrigem Ammoniak auf 195° (J. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 211). — *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Dinitroanthrachinon mit NaHS, Sn und HCl, oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 148). — Kleine, rothe Krystalle (aus Aether). Sublimirt in feinen, granatrothen Nadeln mit grünem Flächenschein. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in CS_2. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure Anthrachinon, und beim Behandeln mit Aether und salpetriger Säure eine Azoverbindung $C_{14}H_8N_4O_4$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 150); nach LIEBERMANN (*B.* 4, 231 und 779) entsteht in der Kalischmelze ein von Alizarin verschiedener Körper.

2. β-Diamidoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Kochen von β-Dinitroanthrachinon mit einer kalischen Lösung von Zinnchlorür (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 266). — Rothbraunes Pulver; sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Wenig löslich in Wasser, löst sich reichlich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol mit rother Farbe. Löst sich in conc. Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt.

3. o-Diamidoanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 = 1:2)$. *Bildung.* Bei 7-stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170°. $C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2NH_3 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2H_2O$ (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 133). — Blaue, dem Indigo ähnliche, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Zerfällt bei längerem Kochen mit Kali in NH_3 und Amidooxyanthrachinon. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen; verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu sublimiren. Liefert mit salpetriger Säure o-Oxyanthrachinon. Bildet mit Salzsäure eine in braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die schon durch Wasser in ihre Componenten zerlegt wird.

Dibromamidoanthrachinon $C_{14}H_7BrNO_2 = C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dibromnitroanthrachinon mit conc. Zinnchlorürlösung (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1334). — Sublimirt in rothen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, Eisessig u. s. w., am besten noch in Aetheralkohol; unlöslich in verdünnten Säuren. Wird von Natriumamalgam glatt zu α-Amidoanthrachinon reducirt.

α-Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_3O_5 = C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine Lösung von α-Amidoanthrachinon in absolutem Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 150). — Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in m-Oxyanthrachinon, Stickstoff und Salpetersäure.

Verbindung $C_{14}H_8N_4O_4$ (Dinitrosoamidoanthrachinon oder Dioximidoanthrachinon?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diamidoanthrachinon in Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 151). — Bräunlichviolettes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Verbindung $C_{14}H_6N_6O_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diamidoanthrachinon in Chloroform (BOETTGER, PETERSEN). — Brauner Niederschlag; fast unlöslich in Wasser, in Weingeist zum Theil löslich. Leicht veränderlich; entwickelt beim Stehen salpetrige Dämpfe.

Anthrachinon-m-Sulfonsäure $C_{14}H_8SO_5 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben der Disulfonsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2—3 Thln. Vitriolöl auf 250—260° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 131). Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Beim Behandeln von Diamidoanthrachinonsulfonsäure mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 218). — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyanthrachinon, dann Alizarin, und daneben Benzoësäure, Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und p-Oxybenzoësäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293, 1597). Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthacensulfonsäure, Anthracenhydrür und Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$ über. Wird bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam zu Anthracensulfonsäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Erwärmen von Anthrachinonsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 190° Amidoanthrachinon.

Salze: GRAEBE, LIEBERMANN; LIEBERMANN, *A.* 212, 44. — $Na.C_{14}H_7SO_5 + H_2O$. Weifse Blättchen; in kaltem Wasser sehr wenig löslich (L.), unlöslich in Natronlauge und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine Blättchen. Löst sich sehr schwer in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 140°). Krystalle; schwer löslich in Wasser (PERGER).

Chlorid $C_{14}H_7SO_4.Cl$. Gelbliche Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 193°. Fast

unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen (Houl, *B.* 13, 692). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) anthracenhydrürsulfonsaures Salz, neben wenig anthracensulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2 (Houl).

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig (Houl).

Dimethylanilidsulfon $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (Houl). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171°.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_2(HSO_3)_2$. 1. α-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (Caro, *B.* 9, 682).

2. β-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (Caro). Das Natronsalz liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° eine flockige Säure $C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2(HSO_3)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt aus schwachem Alkohol in rothgelben, flachen Nadeln (Bourcart, *Bl.* 33, 264).

3. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 270—280° (Graebe, Liebermann, *A.* 160, 134), neben Phtalsäure (Weith, Bindschedler, *B.* 7, 1106). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (Graebe, Liebermann, *B.* 3, 63) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (Perkin, *A.* 158, 323). — Darstellung im Grofsen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: Kopp, *J.* 1878, 1189. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und krystallisirte rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160°, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3. Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α- und β-Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von Graebe und Liebermann untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure" Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

4. χ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (Liebermann, Dehnst, *B.* 12, 1288). — Giebt beim Schmelzen mit Kali Chrysazin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychrysazin und daneben m-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus conc. Salpetersäure.

5. ρ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Oxydation von β-Anthracendisulfonsäure (Liebermann, Dehnst). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Anthrarufin, dann Oxychrysazin und daneben m- und o-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Schwach ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

6. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entsprechend. Giebt beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 180° Amidooxyanthrachinonsulfonsäure (Bourcart, *B.* 12, 1419).

α-Diamidoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(HSO_3)$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 0,8—1 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 27—30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (Perger, *J. pr.* [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune, in Wasser fast unlösliche Fällung. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Krystallen. — Das Bleisalz ist viel löslicher als das Barymsalz.

Diamidoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (Perger). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. 1. o-Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon). *Bildung.* Entsteht, neben m-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl

$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.OH = C_{14}H_8O_3 + H_2O$ (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). Bei der Oxydation von Oxyhydroanthranol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(OH)}>C_6H_3(OH)$ mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von o-Diamidoanthrachinon und von Amido-m-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 147). Beim Erhitzen von β-Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12, 2128). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 190° (PECHMANN). Sublimirt in orangerothen Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Natronlauge. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. Löst sich in Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten o-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

2. m-Oxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure oder von m-Bromanthrachinon mit Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Behandeln von α-Amidoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder m-Amidoanthrachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Anthrolacetat $C_2H_3O_2.C_{14}H_9$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, 212, 52). Entsteht, neben o-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969). Beim Behandeln von Alizarinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Behandeln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 975). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 3—4 Stunden lang mit 5 Thln. 20-procentiger Natronlauge auf 155—165°, kocht die Lösung mit Salzsäure, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete Barytlösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt LIEBERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302° (LIEBERMANN); 323° (CLAUS, *B.* 8, 531). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht in NH_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied und Trennung von o-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden Anthrol $C_{14}H_9.OH$ und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub Oxyanthranol $C_6H_4.(C_2H.OH).C_6H_3(OH)$. — *Darstellung.* Das Kaliumsalz ist in Alkohol löslich (Trennung des m-Oxyanthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Auflösen von m-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156). — Krystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen und vollständig beim Behandeln mit CO_2. — Nach GRAEBE u. LIEBERMANN entsteht beim Kochen von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)O_3$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$ (Br : OH : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei 6—8 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 150°. $(OH.C_6H_2Br_2)_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}CO = OH.C_6H_3Br_2 + C_6H_4(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$ (BAEYER, *A.* 202, 136). — Feine gelbliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlich gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen braunrothen Niederschlag. Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 200° Alizarin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)O_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (BAEYER).

Dinitrooxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70° (SIMON, *B.* 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Die Salze krystallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Liefert beim Kochen mit einer Lösung von NaHS zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Das darin leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst. — $K.C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisinroth. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ockerfarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Amidooxyanthrachinone $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(OH)(NH_2)$. 1. Amido-o-

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfitlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung **Amidonaphtochinonanilid** $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heifser Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Amidonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$, der aus heifser Essigsäure in feinen Blättchen krystallisirt und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Amidonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkalien liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$.

Naphtochinondianilid $C_{22}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5)\beta.C_{10}H_5\langle{}^{O}_{(NC_6H_5)\alpha}$. *Bildung.* Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heifsen, alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B.* 14, 1900), Oximidonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) oder von salzsaurem Diimidonaphtol (GOËS, *B.* 13, 124) mit Anilin. — *Darstellung.* Man erhitzt eine essigsaure Lösung von salzsaurem Diimidonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481).

Ist auf S. 1303 als Diphenyldiimidonaphtol beschrieben.

Schmelzp.: 179—180° (ZINCKE). Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, conc. Salpetersäure und Brom wirken substituirend. Reduktionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. — Die Salze sind goldgrün bis schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure und Naphtochinondianilid.

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. — $C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird vom Alkohol zerlegt. — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nädelchen; sehr beständig. — $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.

Aethylanilidonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 691). — Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

o-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N(C_7H_7)}$. *Darstellung.* Durch Kochen gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° in o-Toluidin und Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert.

p-Toluidonaphtochinon $OH.C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N(C_7H_7)}$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Wandelt sich beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° um in p-Toluido-α-Naphtochinon. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Der Aethyläther schmilzt bei 132—133°. Das Nitrosonaphtochinontoluid bildet lange, rothe Nadeln, die bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Das blaue Amidonaphtochinontoluid liefert ein bei 190—191° schmelzendes Acetylderivat und ein bei 260—265° schmelzendes Oxydationsprodukt (ZINCKE, *B.* 15, 287).

Naphtochinonditoluid — s. Ditolyldiimidonaphtol S. 1303.

Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 10 Min. lang 1 Thl. β-Naphtochinon mit 10 Thln. verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig.

Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Dinaphtyldichinon verwandelt.

Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Beim Schütteln von Dinaphtyldichinhydron mit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES). — Orangefarbene, kleine Prismen. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt.

Dinaphtyldihydrochinon (Dinaphtyldichinol) $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Stehen von Dinaphtyldichinhydron (oder Dinaphtyldichinon) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässrigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter, Essigsäure). Schmelzp.: 176—178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig. Wird leicht zu Dinaphtyldichinon oxydirt.

2. Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.

CCXII. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

Chinon $C_{12}H_8O_2$.

Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4.O_2$ — s. S. 1353.
Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4.O_2$ — s. S. 1353.
Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ — s. S. 1372.

CCXIII. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Chinone $C_{13}H_8O_2$.

1. **Fluorenchinon.** *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 500). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederchlag aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. Wässrige schweflige Säure erzeugt bei 100° ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt.

Durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten BEHR und DORP (*B.* 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden **Körpers** $C_{13}H_8O_2$, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirte **Dibromderivat** $C_{13}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht war dieser Körper Fluorenchinon.

2. **γ-Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus γ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—281°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem. Sublimirt ohne vorher zu schmelzen.

3. **δ-Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus δ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY). — Weifses Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 276—278°. Mäfsig löslich in Eisessig.

2. Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2$ — s. S. 1357.

CCXIV. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Im Anthrachinon $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ sind 2 Sauerstoffatome an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen

Dichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL). — Orangerothe, schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 208—210°. Sublimirt in orangerothen Spiefsen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist roth. Giebt mit Kalk und Baryt rothviolette Fällungen, die in heifsem Wasser etwas löslich sind.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$. *Darstellung.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei 100° (DIEHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 260° zu schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230° in Perchlorbenzol, CO_2, C_2Cl_6 und CCl_4.

Bromalizarin $C_{14}H_7BrO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(OH)_2$ 1. Aus Alizarin. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Alizarin mit 2,5 Thln. Brom und etwas CS_2 auf 180—190° (PERKIN, *J.* 1874, 485; STENHOUSE, *A.* 130, 343). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure und Phtalsäure.

Diacetat $C_{18}H_{11}BrO_6 = C_{14}H_5BrO_2(C_2H_3O_2)_2$. Blassgelbe Nadeln. Mäfsig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether (PERKIN).

2. Aus Tribromanthrachinon. (Identisch mit dem Bromalizarin aus Alizarin ?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 190). — Kleine, rothbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 100° (DIEHL). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168—170°. Sublimirt, unter partieller Verkohlung, in kleinen braunrothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe, unlösliche Niederschläge.

Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 180° (DIEHL). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rothbrauner Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser braunrothe Niederschläge. Liefert beim Erhitzen mit Bromjod auf 250° CO_2, CBr_4 und Pentabrombenzol C_6HBr_5.

Nitroalizarine $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. 1. α-Nitroalizarin. *Bildung.* Beim Auflösen von Alizarindiacetat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *J.* 1877, 587). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 194—196° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als β-Nitroalizarin. Löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Sublimirt unter starker Verkohlung. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Purpurin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (CARO, *A.* 201, 353). — Das Calciumsalz ist rothviolett und unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist blauviolett, unlöslich.

2. β-Nitroalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NO_2)(OH)_2(OH:OH:NO_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Alizarin mit salpetriger Säure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 26, 63) oder mit Salpetersäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 584). Beim Kochen von Dinitro-m-Oxyanthrachinon mit Natronlauge von 20% (SIMON, *B.* 15, 692). — *Darstellung.* Man suspendirt 1 Thl. Alizarin in 10 Thln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Thle. Salpetersäure (von 42° B.) ein. Ist im Niederschlage nicht mehr Alizarin (durch das Spektrum) nachzuweisen, so filtrirt man, löst den Niederschlag in überschüssiger, warmer, verdünnter Kalilauge, zerlegt das sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisirt das Nitroalizarin aus Eisessig um (SCHUNCK, ROEMER). — Bei der Darstellung im Grofsen unterwirft man Alizarin, frei oder in Ligroïn gelöst, der Wirkung salpetriger Dämpfe und behandelt dann das Produkt mit Potasche (HOPP, *J.* 1878, 1190). — Wird als Alizarinorange in den Handel gebracht. — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 244° (SCH., R.). Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. Etwas löslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; das Natronsalz ist unlöslich in überschüssiger Natronlauge. Das Kalksalz ist violettroth, unlöslich in Wasser und wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Alizarinkalk). Liefert beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure Alizarinblau. Verhalten gegen Rohrzucker und Vitriolöl: BRUNNER, *B.* 15, 178.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_2(NO_2)O_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Zersetzt sich im rohen Zustande beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure (SCH., R.).

Nitrooxyalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_5$. *Bildung.* Alizarin löst sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure; die Lösung scheidet nach kurzer Zeit einen gelben krystallinischen, sehr beständigen Niederschlag ab. Derselbe löst sich in warmem Wasser; aus der Lösung fällt, nach kurzem Kochen, Nitrooxyalizarin aus (STRECKER, *Z.* 1868, 264). — Rothes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge (mit johannisbeerrother Farbe), in kochender Alaunlösung (mit hellrother Farbe). Reichlich löslich in heifsem Aether. — $K_2.C_{14}H_5NO_7$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali in dunkelbraunrothen Flocken erhalten.

Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6(OH)_2.\langle{}^{CH:CH}_{N:CH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure. $C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_5(OH)_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$ (PRUD'HOMME *Bl.* 28, 62; GRAEBE, *A.* 201, 333). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Nitroalizarin, mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Glycerin (spec. Gew. = 1,262) und 5 Thln. Vitriolöl, giefst das Produkt in Wasser und kocht den abfiltrirten Niederschlag wiederholt mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus. Aus den sauren Niederschlägen scheidet sich, beim Erkalten, braunes, schwefelsaures Alizarinblau ab, das man mit Wasser wäscht und dann mit soviel Borax und etwas Wasser vermischt, bis die Lösung violettbraun wird. Das hierdurch gefällte borsaure Alizarinblau zerlegt man durch HCl und krystallisirt endlich das freie Blau wiederholt aus Benzol um (AUERBACH, *Soc.* 35, 800). — Darstellung im Grofsen: HOPP, *J.* 1878, 1190; BUSCH, BINDSCHEDLER, *J.* 1878, 1191. — Alizarinblau kommt in Teigform (mit 10 % Farbstoff) in den Handel. Es wird anstatt des Indigos in der Kattundruckerei benutzt, unter Anwendung einer Beize von Chromacetat. Die Farbe ist widerstandsfähiger als Indigo. — Dunkle, bräunlich violette Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 270°. Sublimirt in Nadeln. Der Dampf ist orangeroth. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heifsem Benzol. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. Aetzkali und Aetznatron geben blaue Lösungen, die bei Ueberschuss von Alkali grün werden. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Diese Säure bildet sich auch beim Behandeln einer heifsen alkoholischen Lösung von Alizarinblau mit salpetriger Säure oder beim Erhitzen von Alizarinblau mit Vitriolöl auf 230°. Reduktionsmittel (Zinkstaub und Natronlauge, HJ und Phosphor) bewirken die Bildung eines Reduktionsproduktes, das an der Luft wieder in Alizarinblau übergeht. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — Absorptionsspektrum des Alizarinblaus: VOGEL, *B.* 11, 1371. Die Lösung von Alizarinblau in ammoniakhaltigem Alkohol zeigt drei Absorptionsstreifen, von denen der schwächste sich auf der FRAUNHOFER'schen Linie D befindet, der zweite zwischen d und C und der dritte an der äufsersten Grenze des Roth befindlich und nur bei intensivem Lampenlicht wahrnehmbar ist. — $C_{17}H_9NO_4.HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine heifse Benzollösung von Alizarinblau (GRAEBE). — Rother, mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird durch kaltes Wasser völlig in seine Compenenten zerlegt. — Das Sulfat bildet rothe Nadeln. — Acetat $C_{17}H_9NO_4.C_2H_4O_2$. Blaue Blättchen (AUERBACH). — Pikrat $C_{17}H_9NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, dunkelorangerothe Prismen (aus Benzol), Schmelzp.: 245°. Wird durch Wasser leicht und vollständig zerlegt (G.). — $Ba.C_{14}H_7NO_4.BaO + \frac{1}{2}H_2O$. Grünlich blauer Niederschlag.

Diacetat $C_{21}H_{13}NO_6 = C_{17}H_7(C_2H_3O)_2NO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 224,5°. Zersetzt sich theilweise beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig (AUERBACH).

Dibenzoat $C_{31}H_{17}NO_6 = C_{17}H_7(C_7H_5O)_2NO_4$. Rothe Prismen, mit grünem Metallreflex (aus Benzol). Schmelzp.: 244°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol (GRAEBE).

Alizarinblauamid $C_{17}H_{10}N_2O_3 = C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarinblau mit conc. wässrigem Ammoniak auf 200° (GRAEBE). — Dunkelblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 255°. Schwer löslich in kaltem Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in Alkohol. Löst sich nicht in kochenden Alkalien. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Alizarinblau zerlegt.

Amidoalizarine $C_{14}H_7(NH_2)O_4$. 1. α-Amidoalizarin. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von α-Nitroalizarin mit Natriumalgam (PERKIN, *J.* 1877, 586). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Löst sich in Alkohol und Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt bei D und E Absorptionsstreifen.

2. β-Amidoalizarin. *Darstellung.* Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von β-Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 588). — Tiefrothe, metallglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure. Löslich in Kali mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit brauner Farbe. Die Lösung in Kali zeigt keine Absorptionsbänder.

Alizarinsulfonsäuren $C_{14}H_7(HSO_3)O_4$. 1. Säure $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2(HSO_3)$ (?).

Bildung. Entsteht, neben einer kleiner Menge der isomeren Alizarinpurpursulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174; vrgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 144). — Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 Phtalsäure. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die freie Säure und die einbasischen Salze $Me'.C_{14}H_7SO_7$ geben beim Erhitzen Alizarin aber nicht beim Schmelzen mit Kali. Die Salze $Me.C_{14}H_7SO_7$ sind gelb. Die zweibasischen Salze $Me_2.C_{14}H_6SO_7$ geben — das Ammoniaksalz ausgenommen — beim Erhitzen kein Alizarin. Von den zweibasischen Salzen sind die Alkalisalze rothviolett und jene der Erden rothgelb. Die dreibasischen Salze $Me_3.C_{14}H_5SO_7$ sind violett und am löslichsten. Sie geben beim Erhitzen kein Alizarin (GRAEBE, *B.* 12, 571). — $Na.C_{14}H_7SO_7 + H_2O$ (G.).

2. Alizarinpurpursulfonsäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Alizarinsulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174). Man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welchem die Alizarinpurpursulfonsäure viel schwerer löslich ist. — Gelbe Kryställchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe; giebt mit Barytwasser eine blaue Fällung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Purpurin.

Ammoniakderivate des Alizarins. Beim Erhitzen von Alizarin mit wässrigem Ammoniak auf 180° entsteht Amido-m-Oxyanthrachinon, neben wenig Amido-o-Oxyanthrachinon. Bei Anwendung gröfserer Mengen Ammoniak bildet sich o-Diamidoanthrachinon und bei Anwendung kleiner Mengen Ammoniak entstehen imidartige Körper (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 131).

1. **Dianthrachinonamidoimid** $C_{28}H_{17}N_3O_4 = NH[C_{14}H_6(NH_2)O_2]_2$. *Bildung.* Man erhitzt 30 g Alizarin mit 500 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) 10 Stunden lang auf 180° (PERGER). $2C_{14}H_8O_4 + 3NH_3 = C_{28}H_{17}N_3O_4 + 4H_2O$. — Kleine, dunkle Krystalle mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe und wird daraus durch Wasser in braunen Flocken gefällt. Wird durch rauchende Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali nicht verändert.

2. **Alizarinimid** $C_{14}H_7NO_3 = C_{14}H_6 \langle {NH \atop O_2}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak auf 150° scheidet sich das Ammoniaksalz des Alizarinimids aus. $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_3 + 2H_2O$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 209). — Das freie Alizarinimid, durch Kochen des Ammoniaksalzes mit HCl und Alkohol dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln. — $NH_3.C_{14}H_7NO_3$. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in verdünntem Ammoniak; löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Wenig löslich in verdünnten, kalten Alkalien, entwickelt aber beim Kochen damit NH_3.

2. Isoalizarin. Findet sich, neben wenig eines Körpers $C_{15}H_{10}O_4$, neben Hydrisalizarin und dem Körper $C_{29}H_{20}O_8$, in mit Säuren behandeltem Krapp (ROCHLEDER, *B.* 3, 292). Diese vier Körper unterscheiden sich vom Alizarin durch ihre Löslichkeit in Barytwasser.

Isoalizarin löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit blutrother Farbe. Seine Farbe liegt zwischen der des Alizarins und Purpurins. Es färbt nicht gebeizte Zeuge. — Der **Körper** $C_{15}H_{10}O_4$ gleicht ganz dem Isoalizarin. — **Hydrisalizarin** $C_{28}H_{18}O_8$ ist etwas heller gelb als Isoalizarin. — Der **Körper** $C_{29}H_{20}O_8$ verliert bei 120° $1H_2O$; er löst sich unzersetzt in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe und fällt beim Erkalten, zum Theil, in hellgelben Flocken aus.

3. m-Dioxyanthrachinon (Purpuroxanthin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2(OH:OH = 1:3)$. *Vorkommen.* Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 12). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ mit Jodphosphor und Wasser, oder bequemer durch Kochen von Purpurin mit Natron und Zinnchlorür (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT); beim Erwärmen einer alkalischen Purpurinlösung mit gewöhnlichem Phosphor (ROSENSTIEHL, *J.* 1874, 487; *A. ch.* (5) 18, 224). Durch Behandeln von Purpurinamid $C_{14}H_9NO_4$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 213). Purpuroxanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpuroxanthin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 172). — *Darstellung.* Man löst Purpurin in überschüssiger, kochender Natronlauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. Dann fällt man mit HCl, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hierauf in Barytwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LIEBERMANN). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: 262—263° (PLATH, *B.* 9, 1204). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Löst sich in siedender Alaunlösung, scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calcium- und Baryum-

salz sind schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit Kali an der Luft in Purpurin über. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydropurpuroxanthin reducirt; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Auch beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkle, rothbraune Nadeln (PLATH).

. Essigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_4.2C_2H_4O_2$. Lange, schmale, rechtwinkelige Prismen (aus Eisessig) (PLATH, *B.* 10, 615).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2.C_{14}H_6O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit KOH und CH_3J auf 120° (PLATH, *B.* 9, 1204). — Kleine hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178—180°.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{14}H_6O_4$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 170° (PLATH).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184° (LIEBERMANN, *A.* 183, 215).

Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte (PLATH, *B.* 9, 1205). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—230°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Brompurpurin. — $(NH_4)_2.C_{14}H_4Br_2O_4$. Kleine, rothe, metallglänzende Nadeln.

Dinitropurpuroxanthin $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PLATH). — Hellrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249—250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. — $NH_4.C_{14}H_5(NO_2)_2O_4$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_{14}H_4(NO_2)_2O_4$. Dunkle, rothe Nadeln (aus Wasser).

Ein isomeres (?) Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Purpuroxanthin in Vitriolöl (PLATH). Es krystallisirt aus Eisessig in stahlblauen Nadeln. Schmelzp.: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Liefert ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Amidopurpuroxanthin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ — siehe Purpurinamid S. 1745.

Purpuroxanthinamid (Amidooxyanthrachinon) $C_{14}H_9NO_3 = C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpuroxanthin mit wässrigem Ammoniak auf 150° (LIEBERMANN, *A.* 183, 217). Man fällt das Produkt mit HCl und reinigt den Niederschlag vom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure. — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

Hydropurpuroxanthin $C_{14}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man kocht $^1/_2$ Stunde lang 1 Thl. Purpuroxanthin mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas weißem Phosphor (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 18, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und hält dann Purpuroxanthin.

4. p-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2(OH:OH=1:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid (GRIMM, *B.* 6, 506) oder von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152). $C_6H_4Cl.OH + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + HCl$. Bei längerem Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_4$ auf 300° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang auf 200—210° ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit dem zehnfachen Gewicht des p-Chlorphenols an Vitriolöl. Man fällt mit dem 2—3fachen Volumen Wasser, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag ab und bringt ihn auf poröse Thonplatten. Durch heißes Wasser wird dem Niederschlage dann Phtalsäure entzogen, dann wird er wiederholt in NaOH gelöst und durch HCl gefällt und hierauf einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Um beigemengtes Purpurin zu entfernen, wäscht man das Chinizarin mit kalter Sodalösung, so lange diese sich noch roth färbt und krystallisirt es endlich aus Toluol um (LIEBERMANN, *A.* 212, 11). — Statt des p-Chlorphenols wendet man bequemer Hydrochinon an. — Gelbrothe Blättchen (aus Aether); tiefrothe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 192—193° (GRIMM). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Nadeln; das sublimirte Chinizarin schmilzt bei 194—195°. Leicht löslich in Benzol. Die Lösungen in Aether und Vitriolöl sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; das Barytsalz ist blauviolett. Wird aus der Lösung in Kali durch CO_2 gefällt (Unterschied und Trennung von Alizarin) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 555). Liefert beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf 140° Purpurin (BAEYER, CARO) und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Giebt beim Kochen mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4$; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Chinizarol $C_{14}H_{12}O_3$ und endlich Oxyhydro-

anthranol $C_6H_4(C_2H_2.OH).C_6H_3(OH)$ (S. 1398). Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxychrysazin $C_{14}H_8O_5$ über. — Absorptionsspektra der Lösungen von Chinizarin: KUNDT, *B.* 6, 511.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Säulchen. Schmelzp.: 200° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 8, 1647).

Chinizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.SO_3H$. *Bildung.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin, aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, als Nebenprodukt erhalten (LIEBERMANN). Sie entsteht nicht aus Chinizarin und H_2SO_4, also wahrscheinlich aus Hydrochinonsulfonsäure und Phtalsäureanhydrid. — $Na.C_{14}H_7SO_7$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali tiefblau; sie giebt mit Barythydrat und Bleiessig gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

Reduktionsprodukte des Chinizarins (LIEBERMANN, *A.* 212, 14).

1. **Chinizarinhydrür** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{C.OH \atop C.OH}\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinizarin mit Zinn und Salzsäure oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor. — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung wird an der Luft blau infolge der Bildung von Chinizarin. Das Baryumsalz ist gelb, unlöslich.

2. **Hydrochinizarol** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop CH_2}\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerer Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure. — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft viel langsamer zu Chinizarin wie Chinizarinhydrür.

5. (1,4′) Dioxyanthrachinon (Anthrarufin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH(OH:OH = 1:4')$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Dioxyanthrachinonen, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1176). Beim Schmelzen von o-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht beim Kochen des Acetates von β-Dioxyanthracen $OH.C_6H_3(C_2H_2).C_6H_3(OH)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). — Gezahnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Aether. Fast unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Kalilauge. Das Calcium- und Baryumsalz sind carmoisinroth, unlöslich. Sublimirt leicht (Unterschied von Anthraflavinsäure). Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; selbst die verdünntesten Lösungen (1 : 10 000 000) sind noch deutlich carmoisinroth gefärbt und zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres.

Constitution des Anthrarufins. Die o-Anthrachinondisulfonsäure giebt bei längerem Schmelzen mit Kali Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure, indem das zunächst gebildete Anthrarufin in diese beiden Säuren zerfällt. Die Bildung dieser Säuren kann aber nur aus einem Dioxyanthrachinon abgeleitet werden, in welchem die HO-Gruppen an den Stellen 1 und 4′ sich befinden (LIEBERMANN, *B.* 12, 1293).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—245°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit derselben carminrothen Farbe wie das freie Anthrarufin; die Lösung zeigt dieselben Absorptionsstreifen.

Tetranitroanthrarufin $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 188). — Sehr kleine, gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 4H_2O$. Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche, mikroskopische Säulchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln.

6. (1,1′ oder 1,3′ Dioxyanthrachinon) (Chrysazin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydrochrysamid $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ mit salpetriger Säure und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 184). Beim Schmelzen von χ-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht bei der Oxydation von Chrysazoldiacetat $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). — Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten, in der Kälte; leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Chrysazin, und bei lange andauerndem Schmelzen Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure. Geht beim Digeriren mit rauchender Salpetersäure in Chrysamminsäure über, liefert aber mit HNO_3 keine Phtal-

säure. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth, unlöslich. — Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe, benzoësäureähnliche Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schmelzp.: 227—232° (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetranitrochrysazin (Chrysamminsäure) $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 5). Beim Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 193). — *Darstellung.* In 6 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) trägt man allmählich 2 Thle. zerkleinerte Socotrinaaloë (nach TILDEN [*J.* 1872, 481] besser Barbadosaloë) ein. Man digerirt 10 Stunden lang, destillirt dann die Hälfte der Säure ab, giebt zum Rückstande 3 Thle. Salpetersäure, digerirt 6—7 Stunden lang und destillirt dann die Säure ab. Den Rückstand übergießt man mit 4 Thln. Wasser, und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Die gebildete Chrysamminsäure wird mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwascher blassroth abläuft, dann getrocknet, und wiederum mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt. Man wäscht hierauf mit heißem Wasser und stellt durch Kochen mit Kalk das Calciumsalz dar, welches man aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und dann durch HNO_3 zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten von der Darstellung der Chrysamminsäure ist viel Aloëtinsäure enthalten, welche durch erneute Behandlung mit Salpetersäure in Chrysamminsäure umgewandelt werden kann (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 86). — Große, goldglänzende Blättchen; monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure) (HIRSCHWALD, *A.* 183, 196). (Optische Eigenschaften der Chrysamminsäurekrystalle: HIRSCHWALD). Schmeckt bitter. Kaum löslich in kochendem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Reduktionsmittel bewirken die Bildung von Tetramidochrysazin. Mit KCN entsteht Chrysocyamminsäure. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chryiodin $C_{28}H_8N_8O_{14}$ (?); mit Kali Chrysatinsäure. Beim Kochen mit NH_3 wird Chrysamidsäure gebildet. Kräftige, zweibasische Säure; die Salze sind alle gefärbt, haben einen grünen Metallglanz und sind sehr wenig löslich in Wasser. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen.

Salze: SCHUNCK, *A.* 39, 21; MULDER, *J.* 1847/48, 541; LIEBERMANN, *A.* 183, 198. — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 3H_2O$ (M.). — $K_2.\bar{A}$. Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. In kaltem Wasser äußerst schwerlöslich (LIEBERMANN, *A.* 183, 198; *B.* 12, 187). Optische Eigenschaften: BREWSTER, *P.* 69, 552; HAIDINGER, *J.* 1850, 164; HIRSCHWALD, *A.* 183, 198. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Sehr dünne, rothgoldglänzende Blättchen (L.). — $Ca.\bar{A}$ (bei 120°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). — $Ba.\bar{A}$ (bei 160°). Ziegelrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und Alkohol (L.). Hält bei 110° $2H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$ (M.). — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$ (M.). — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (M.). Prismatische Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol (STENHOUSE, MÜLLER).

Diäthyläther $C_{18}H_{12}N_4O_{12} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE, *A.* 143, 368). — Blassrothe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Aether, mäßig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat $C_{28}H_{12}N_4O_{14} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus Chrysamminsäure und Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 90). — Gelbe Prismen; fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chryiodin $C_{28}H_8N_8O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Vitriolöl (MULDER, *A.* 72, 289). — Dunkelviolett. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe und wird daraus durch Säuren als violette Gallerte gefällt. Liefert beim Behandeln mit NH_3 zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure $C_{24}H_{20}N_6O_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Kalilauge (MULDER, *A.* 72, 289). Die Lösung wird, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Die freie Säure ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich. — SCHUNCK (*A.* 65, 240) giebt der Chrysatinsäure die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_9$. — $Ba.C_{12}H_8N_4O_9$. — $Pb_4.C_{24}H_{12}N_6O_{19}$ (?).

Chrysocyamminsäure $C_{18}H_8N_6O_{12} + 3H_2O$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 Thl. Chrysamminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 12—15 Thln. Wasser (FINCKH, *A.* 134, 229). $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4H_2O + 6CNH = C_{18}H_6N_6O_{12} + 2CO_2 + 4NH_3$. — Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind dunkelrothe, krystallinische Niederschläge; sie verpuffen, beim Erhitzen, wie Schiefspulver.

unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen (HOUL, *B.* 13, 692). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser) anthracenhydrürsulfonsaures Salz, neben wenig anthracensulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2 (HOUL).

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig (HOUL).

Dimethylanilidsulfon $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (HOUL). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171°.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_2(HSO_3)_2$. 1. α-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (CARO, *B.* 9, 682).

2. β-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (CARO). Das Natronsalz liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° eine flockige Säure $C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2(HSO_3)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt aus schwachem Alkohol in rothgelben, flachen Nadeln (BOURCART, *Bl.* 33, 264).

3. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 270—280° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 134), neben Phtalsäure (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 63) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (PERKIN, *A.* 158, 323). — Darstellung im Grofsen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: KOPP, *J.* 1878, 1189. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und krystallisirte rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160°, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3. Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α- und β-Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von GRAEBE und LIEBERMANN untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure" Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

4. χ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1288). — Giebt beim Schmelzen mit Kali Chrysazin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychrysazin und daneben m-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus conc. Salpetersäure.

5. ϱ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Oxydation von β-Anthracendisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Anthrarufin, dann Oxychrysazin und daneben m- und o-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Schwach ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

6. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entsprechend. Giebt beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf 180° Amidooxyanthrachinonsulfonsäure (BOURCART, *B.* 12, 1419).

α-Diamidoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(HSO_3)$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 0,8—1 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 27—30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune, in Wasser fast unlösliche Fällung. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Krystallen. — Das Bleisalz ist viel löslicher als das Barymsalz.

Diamidoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (PERGER). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. 1. o-Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon). *Bildung.* Entsteht, neben m-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl.

$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.OH = C_{14}H_8O_3 + H_2O$ (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). Bei der Oxydation von Oxyhydroanthranol $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$ mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von o-Diamidoanthrachinon und von Amido-m-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 147). Beim Erhitzen von β-Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12, 2128). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 190° (PECHMANN). Sublimirt in orangerothen Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Natronlauge. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. Löst sich in Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten o-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

2. m-Oxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure oder von m-Bromanthrachinon mit Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Behandeln von α-Amidoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder m-Amidoanthrachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Anthrolacetat $C_2H_3O_2.C_{14}H_9$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, 212, 52). Entsteht, neben o-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969). Beim Behandeln von Alizarinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Behandeln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 975). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 3—4 Stunden lang mit 5 Thln. 20-procentiger Natronlauge auf 155—165°, kocht die Lösung mit Salzsäure, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete Barytlösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt LIEBERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302° (LIEBERMANN); 323° (CLAUS, *B.* 8, 531). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht in NH_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied und Trennung von o-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden Anthrol $C_{14}H_9.OH$ und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub Oxyanthranol $C_6H_4.(C_2H.OH).C_6H_3(OH)$. — *Darstellung.* Das Kaliumsalz ist in Alkohol löslich (Trennung des m-Oxyanthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Auflösen von m-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156). — Krystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen und vollständig beim Behandeln mit CO_2. — Nach GRAEBE u. LIEBERMANN entsteht beim Kochen von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)O_3$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6HBr_2(OH)(Br:OH:Br = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 150°. $(OH.C_6H_2Br_2)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO = OH.C_6H_3Br_2 + C_6H_4(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$ (BAEYER, *A.* 202, 136). — Feine gelbliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlich gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen braunrothen Niederschlag. Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 200° Alizarin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)O_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (BAEYER).

Dinitrooxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70° (SIMON, *B.* 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Die Salze krystallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Liefert beim Kochen mit einer Lösung von NaHS zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Das darin leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst. — $K.C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisinroth. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ockerfarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Amidooxyanthrachinone $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(OH)(NH_2)$. 1. Amido-o-

ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Messinggelbe, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Löslich in 300 Thln. kochendem Alkohol.

Dibromfrangulinsäure $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Frangulinsäurelösung (FAUST). — Hellrothe Krystallmasse. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

LIEBERMANN u. WALDSTEIN (B. 9, 1775) isolirten aus Faulbaumrinde nicht Frangulinsäure sondern das homologe Emodin $C_{15}H_{10}O_4$.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$. Die Trioxyanthrachinone entstehen meist durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Dioxyanthrachinone. Es sind Farbstoffe wie das Alizarin.

1. (1, 2, 3) Trioxyanthrachinon (Anthragallol) $C_6H_4.(CO)_2.C_6H(OH)_3(OH:OH:OH = 1:2:3)$ (?). *Bildung.* Durch 8-stündiges Erwärmen auf 70° und zuletzt auf 125° eines Gemenges von 1 Thl. Gallussäure, 2 Thln. Benzoësäure und 20 Thln. Vitriolöl. $C_7H_6O_5 + C_7H_6O_2 = C_{14}H_8O_5 + 2H_2O$ (SEUBERLICH, *B.* 10, 39). Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, und hierauf mit schwach angesäuertem Alkohol ausgezogen. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid und 50 Thln. Vitriolöl. $C_6H_3(OH)_3 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_5 + H_2O$ (SEUBERLICH). — Sublimirt bei 290°, ohne zu schmelzen, in orangerothen Nadeln. Kaum löslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2; löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Wird von verd. Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?). — $C_{14}H_5O_5.Pb_2.C_2H_3O_2$. Dunkel violettbrauner Niederschlag erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Anthragallol mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—173°. Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verdünnter Kalilauge. Wird durch heifse Kalilauge verseift.

2. (1, 2, 4) Trioxyanthrachinon (Purpurin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3(OH:OH:OH = 1:2:4)$. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (DEBUS, *A.* 66, 358; 86, 117; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 20), wahrscheinlich als Glukosid. Jedenfalls ist das Purpuringlukosid weit unbeständiger als das Alizaringlukosid (Rubierythrinsäure), denn ersteres wird schon durch Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure auf 50—60° zerlegt (E. KOPP's Verfahren zur Darstellung von Purpurin aus Krapp: *J.* 1861, 938). — *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) Alizarin (LALANDE, *J.* 1874, 486) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152) mit 1 Thl. Braunstein und 8—10 Thln. Schwefelsäure auf 160°. Beim Schmelzen von Alizarinpurpursulfonsäure mit Kali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 176). Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 200° (DIEHL, *B.* 11, 184). Entsteht in kleiner Menge, neben Chinizarin, beim Erhitzen eines Gemenges von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 608). Purpurincarbonsäure $C_{15}H_8O_7$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin. — *Darstellung.* Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien krystallisirt man es wiederholt aus heifser Alaunlösung um; es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisirt man es aus wässrigem Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 551). — Purpurin kann auch dadurch von Alizarin getrennt werden, dass man die Lösung des Gemenges von beiden in Natronlauge mit CO_2 sättigt. Hierbei fällt nur Alizarin nieder (AUERBACH, *B.* 4, 979).

Nachweis von Purpurin. Absorptionsspektrum des Purpurins: H. VOGEL, *B.* 9, 164. Durch die Gegenwart gewisser Basen wird das Spektrum mehrfach modificirt, so namentlich durch Magnesia und Thonerde (Nachweis von Magnesia und Thonerde vermittelst Purpurin: VOGEL; LEPEL, *B.* 9, 1845; 10, 159). Das Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Purpurinlösung ähnelt jenem einer magnesiahaltigen Lösung; setzt man aber etwas Gypslösung hinzu, so tritt das Spektrum des reinen Purpurins scharf hervor (VOGEL, *B.* 10, 157).

Um kleine Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, lässt man die Lösung des Purpurins in Natronlauge an der Luft stehen, bis sie farblos geworden ist und das Purpurin also zerstört ist. Auf erneuten Zusatz von Natron treten dann die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervor. Man säuert die Lösung nun mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 176).

Lange, orangefarbene Nadeln, die $1H_2O$ enthalten (aus wässrigem Alkohol). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in kleinen, tiefrothen Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und beginnt bei 150° zu sublimiren. Schmelzp.: 253° (SCHUNCK, ROEMER,

B. 10, 552); 256° (DIEHL). Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die Lösungt zeigt keine Absorptionsstreifen. Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in kochendem Benzol oder in siedendem Eisessig. Die Lösungen haben zwei Absorptionsbänder, eins auf der Linie F, das andere nahe bei E. Die Lösung in Vitriolöl zeigt einen dritten Absorptionsstreifen im Gelb. Löslich mit hochrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zeigen zwei Bänder im Grün. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlösung. Ganz unlöslich in kochendem Kalk- und Barytwasser, damit einen purpurrothen Lack gebend. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt stark und zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie die alkoholische Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung der Thonerde mit Purpurin löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (WOLFF, STRECKER). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 305). Geht bei längerem Erhitzen auf 300° in Chinizarin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ über (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Geht durch Reduktionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über. Die anderen Trioxyanthrachinone zeigen nicht eine Reducirbarkeit in dem gleichen Sinne, offenbar weil sie nicht alle drei Hydroxyle in e i n e m Benzolkerne enthalten (ROSENSTIEHL, *B.* 10, 2172). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlach- bis dunkelroth. — $Pb.C_{14}H_6O_5$. Violetter Niederschlag, löslich in Essigsäure und Kali (DEBUS).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = C_{14}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl bei 150° (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *J.* 1864, 543). — Roth, krystallinisch. In Alkohol wenig löslich.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—193° (LIEBERMANN, *A.* 183, 192); 198—200° (SCHUNCK, ROEMER).

Brompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Beim Erwärmen von Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$ mit Vitriolöl auf 200° (PLATH, *B.* 10, 615). Beim Versetzen von, in kochendem Wasser vertheilter, Purpurincarbonsäure $C_{14}H_7O_5(CO_2H)$ mit Brom (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1619). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° (SCH., R.). Aehnelt sehr dem Purpurin, ist aber in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als dieses.

Purpurinamid (Purpureïnamidopurpuroxanthin) $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(NH_2)(OH)_2(OH:OH:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit wässrigem Ammoniak auf 150° (STENHOUSE, *A.* 130, 337; LIEBERMANN, *A.* 183, 212). $C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$. — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 und in kalten, verdünnten Säuren; wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser, und sehr leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über.

3. Anthrapurpurin (Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure). *Bildung.* Findet sich im rohen künstlichen Alizarin (AUERBACH, *J.* 1874, 488; PERKIN, *J.* 1873, 450). Entsteht beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (CARO, *B.* 9, 682). Beim Erhitzen von 1 Thl. Isoanthraflavinsäure mit 10 Thln. KHO und 5 Thln. H_2O auf 135° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 405). Beim Schmelzen von m-Benzdioxyanthrachinon mit Kali (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 972). Entsteht, neben etwas Flavopurpurin, beim Schmelzen von α-Dibromanthrachinon mit Kali (PERKIN, *Soc.* 37, 557). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Schmilzt oberhalb 330°. Löst sich in reinem Vitriolöl mit rothbrauner, in salpetersäurehaltigem mit rothvioletter Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823). Fängt bei 170° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in derben, rhombischen Krystallen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Lösung zeigt dieselben zwei Absorptionsbänder wie eine Alizarinlösung. Löst sich schwer in heißem Barytwasser mit violetter Farbe (charakteristisch). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. — Verhalten gegen Reduktionsmittel: ROSENSTIEHL.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Schuppen. Schmelzp.: 220—222° (PERKIN). Wenig löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig.

Tribenzoat $C_{35}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(C_7H_5O)_3O_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183—185° (PERKIN).

Anthrapurpurinamid (Amidoisoanthraflavinsäure) $C_{14}H_9NO_4 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei nicht sehr hohen Temperaturen verbindet sich Anthrapurpurin mit NH_3 zu einem Körper, welcher durch Säuren und Alkalien leicht wieder in Anthra-

purpurin zurückverwandelt wird. Erhitzt man aber beide Körper auf 150—180°, so entsteht Anthrapurpurinamid (PERKIN, *J.* 1878, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Giebt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von Aethylnitrit in Isoanthraflavinsäure übergeführt.

4. Flavopurpurin. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure (CARO, *B.* 9, 682) oder von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679) mit Kali. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt in langen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, schwer in Aether. In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich; die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder, etwas entfernter vom Roth als beim Alizarin, und einen breiten Streifen im Blau. Löslich in NH_3 und Soda mit gelbrother Farbe; wenig löslich in heißem Barytwasser mit rothvioletter Farbe. Löst sich in salpetersäurefreiem Vitriolöl mit rothvioletter Farbe, in salpetersäurehaltigem mit rothbrauner Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Beim Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1822). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 238°. Fängt bei 160° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in feinen, rothgelben Nädelchen. Schwer löslich in Eisessig, und noch schwerer in Alkohol. Leicht löslich in Benzol (Unterschied und Trennung von Anthrapurpurin). Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht zersetzt.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. In Essigsäure löslicher als das Diacetat. Wird von Alkalien erst beim Kochen verseift.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_7 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Flavopurpurin mit Benzoylchlorid (SCHUNCK, ROEMER). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribromflavopurpurin $C_{14}H_5Br_3O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Flavopurpurin (SCHUNCK, ROEMER). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 284°. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung in Natron hat dieselbe Farbe und zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie eine alkalische Alizarinlösung, aber schwächer.

5. Oxychrysazin (Oxyanthrarufin). *Bildung.* Beim Schmelzen von Chrysazin (LIEBERMANN, *A.* 183, 191), Antharufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1179; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1617), ϱ- oder χ-Anthrachinondisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289) mit (6 Thln.) Kali. — Sehr kleine, röthliche Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in stark verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, die auf Zusatz von mehr Kali kornblumenblau wird. Giebt mit Barytwasser einen unlöslichen, blauen Niederschlag. Färbt gebeizte Zeuge. Zeigt in alkoholischer Alaunlösung keine Absorptionsstreifen (Unterschied von Purpurin). Die Lösung in Vitriolöl zeigt zwei verwaschene Absorptionsstreifen im Grün und zwischen Blau und Grün.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 192—193°.

6. Trioxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit 10 Thln. Natron auf 210° (DIEHL, *B.* 10, 186). — Kleine hellbraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich mit braunrother Farbe in Alkohol, Eisessig, Vitriolöl, Natron. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetraoxyanthrachinone $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4O_2$. 1. Oxypurpurin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Kali auf 240° (DIEHL, *B.* 11, 185). — Keine braunrothe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirt als brauner Anflug. Kaum löslich in Alkohol und Wasser, verhältnissmäßig leicht in Eisessig. Löst sich mit braunrother Farbe in Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° ein **Acetylderivat**, das oberhalb 240° schmilzt.

2. Anthrachryson $C_{14}H_8O_6 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von (s-)m-Dioxybenzoësäure oder bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. dieser Säure mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—140°. $2C_7H_6O_4 = C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$ (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 109). — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in gelben, krystallinischen Flocken gefällt. Schmilzt nicht bei 320°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether und Benzol; löslich in Essigsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. — $Ba(C_{14}H_7O_6)_2$ +

$11H_2O$. • *Darstellung.* Durch Kochen von Anthrachryson mit $BaCO_3$ und Wasser. — Dunkelrothe, krystallinische Flocken. Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Anthrachryson mit $BaCl_2$ scheiden sich nach und nach dunkelrothe Nadeln $Ba.C_{14}H_6O_6$ (bei 160°) ab.

3. Rufiopin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 10 g Opiansäure (oder Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$) mit 250 g Vitriolöl auf 180°. $2(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 6H_2SO_4 = C_{14}H_8O_6 + 2CO_2 + 4CH_3.HSO_4 + 2SO_2 + 4H_2O$ (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323). Die erhaltene Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Säuren gereinigt und endlich aus Aether umkrystallisirt. — Gelbrothe Krusten (aus Aether). Sublimirt unter starker Zersetzung in orangefarbenen Flocken. Schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$; etwas löslich in kochendem Wasser, mäſsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in Kali ist violettroth. In der braunrothen, ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violette Niederschläge. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Färbt gebeizte Zeuge. — $Ca.C_{14}H_6O_6$. — $Ba.C_{14}H_6O_6 + H_2O$.

Hexaoxyanthrachinon (Rufigallussäure) $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O = (OH)_3.C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Gallussäure (ROBIQUET, *A.* 19, 204) oder Gallussäureäthylester (SCHIFF, *A.* 163, 218) mit Vitriolöl. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. getrockneter Gallussäure mit 5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade und gieſst die Lösung in Wasser (LOEWE, *Z.* 1870, 128; vgl. WAGNER, *J.* 1860, 288). — Keine, rothe Krystalle; sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelbrothen Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe; färbt sich beim Uebergieſsen mit conc. Kalilauge indigblau. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert mit Baryt ein unlösliches blaues Salz. Wird von Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° unverändert (KLOBUKOWSKI, NÖLTING, *B.* 8, 932). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (JAFFÉ, *B.* 3, 695). Wandelt sich beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alizarin um (WIDMAN, *Bl.* 24, 359); ein Gemenge von Sn und HCl oder von Zn und H_2SO_4 ist dagegegen ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Reduktionsprodukt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man ein Diphenylderivat $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$, m-Oxybenzoësäure, γ-Oxyisophtalsäure und in sehr kleinen Mengen Salicylsäure und Oxyterephtalsäure (SCHREDER, *M.* 1, 431). Beim Destilliren über CaO oder BaO scheint Naphtalin gebildet zu werden (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257). Färbt gebeizte Zeuge roth. — Derivate: KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 880.

Tetramethyläther $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Kali, CH_3J und Holzgeist auf 130° (K.). — Goldglänzende Blättchen oder lanzettenförmige Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Essigäther und Essigsäure.

Tetraäthyläther $C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$. Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 180°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Essigäther, schwer in kochender, concentrirter Kalilauge (K.).

Hexaäthyläther $C_{26}H_{32}O_8 = C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Tetraäthyläther mit Kali und Jodäthyl auf 120° (K.). — Orangegelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt bei etwas über 140°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, heiſsem Eisessig und in heiſsem, verdünntem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge.

Hexaacetat $C_{26}H_{20}O_{14} = C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 83; KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257; 10, 882). — Gelbe Nadeln.

Monochloracetat $C_{16}H_9ClO_9 = C_{14}H_7(C_2H_2ClO)O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 881). — Gelbbraune, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol; schwer löslich in Eisessig. Löslich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_7 = (OH)_3.C_6H\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C_6H(OH)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas weiſsem Phosphor (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1258). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in keinem Lösungsmittel unzersetzt. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Hexacetat $C_{26}H_{22}O_{13} = C_{14}H_4(C_2H_3O)_6O_7$. Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig) (KLOBUKOWSKI).

Verbindung (Hexaoxydiphenyläther?) $C_{24}H_{18}O_{11} + 4H_2O = [(OH)_5.C_{12}H_4]_2O +$

$4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Rufigallussäure mit Kali (MALIN, *A.* 141, 346). — *Darstellung.* Man trägt 30 g Rufigallussäure in 180 g geschmolzenen Aetzkalis ein und schmilzt, bis die Masse feinblasig wird und einzusinken beginnt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ zurück bleibt. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol, fällt aus der Lösung durch Bleiacetat färbende Beimengungen und dann durch mehr Bleiacetat die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (SCHREDER, *M.* 1, 432). — Farblose Nadeln. Bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 230°. Nicht sublimirbar. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1—2 Minuten in Blaugrün übergeht und dann auf Zusatz von wenig Soda lebhaft roth wird. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Sehr beständig. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Zn und H_2SO_4. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

2. **Isoanthrachinon** $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Lange, dem Anthrachinon ähnliche Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzp.: 211—212°. In Vitriolöl löslicher als Anthrachinon. Giebt beim Schmelzen mit Kali eine blaue Masse.

3. **Phenanthrenchinon** $\begin{matrix}C_6H_4.CO\\ \vert\quad\ \ \vert\\ C_6H_4.CO\end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$ mit Chromsäure (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 365). — Darstellung im Kleinen. Die Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 4—5 Thln. warmem Eisessig wird mit einer heifsen Lösung von 2,2 Thln. CrO_3 in 5—6 Thln. Eisessig versetzt. Nach vollendeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destillirt dann die meiste Essigsäure ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Den Niederschlag löst man in $NaHSO_3$, fällt die kalte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol, Benzol oder Eisessig um (GRAEBE, *A.* 167, 140). — Im Grofsen. In grofsen Schalen erwärmt man ein Gemisch von 900 g Vitriolöl, $1^1/_2$ l Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohes) Phenanthren hinzu. Nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g $K_2Cr_2O_7$ hinzu und kocht. Dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulverisirt ihn und lässt ihn 24 Stunden lang mit Vitriolöl angerührt stehen. Jetzt giebt man Wasser hinzu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht das Ungelöste mit Aether und löst es dann in $NaHSO_3$ (s. oben) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 38). — Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.: 198° (FITTIG, OSTERMAYER), 202° (HAYDUCK, *A.* 167, 184); 205° (GRAEBE). Spec. Gew. = 1,4045 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in orangerothen Tafeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelgrüner Farbe. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über; ebenso wirkt $MnKO_4$, während eine alkalische Chamäleonlösung Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3$ und dann Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Diphenylenglykolsäure über. Liefert beim Einkochen mit starker Kalilauge Phenanthrenchinhydron und bei mehrtägigem Kochen mit Kali oder Barytlösung Diphenylenglykolsäure, Diphenylenketon und Fluorenalkohol $C_{13}H_9(OH)$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk glatt in Diphenyl, CO_2 und Wasserstoff. $C_{14}H_8O_2 + 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2Na_2CO_3 + H_2$. Beim Glühen mit Aetzkalk CaO treten aber Fluoren $C_{13}H_{10}$ und Diphenylenketon auf (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Wird beim Glühen mit Zinkstaub in Phenanthren umgewandelt. Unterscheidet sich vom Anthrachinon durch seine Löslichkeit in Alkalidisulfiten und durch seine leichte Reducirbarkeit (schon durch SO_2 in der Wärme; hierbei entsteht Hydrophenanthrenchinon). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder bei 8-tägigem Kochen mit alkoholischem Kali in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über. Zinkäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlegen des Produktes mit Alkohol entsteht der Körper $C_{16}H_{14}O_2$. Ammoniak verbindet sich, bei höherer Tempetatur, in verschiedenen Verhältnissen mit Phenanthrenchinon, unter Wasseraustritt. In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit mehreren Aldehyden (Furfurol, Bittermandelöl, Cuminaldehyd), unter Abscheidung von Wasser, zu indifferenten krystallisirten Verbindungen. $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Mit Salicylaldehyd entsteht aber ein Körper $C_{21}H_{14}N_2O_4$, mit Aldehydammoniak (ein Gemenge von Acetaldehyd und NH_3 ist ohne Wirkung) eine amorphe, nicht flüchtige Base, deren Salze amorph sind (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). — Verhalten gegen PCl_5: SCHULTZ, *A.* 196, 10.

Empfindliche Reaktion auf Phenanthrenchinon. Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm Toluol und tröpfelt, unter Abkühlen und Schütteln, 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten gießt man etwas von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Aether. Der Aether färbt sich intensiv rothviolett (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224).

$NaHSO_3.C_{14}H_8O_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in einer warmen, concentrirten Natriumdisulfitlösung (GRAEBE). — Blättchen; sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung löslich, in kaltem Wasser; reichlich löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt.

Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Brom und etwas Wasser auf 180° (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Weingeist und Eisessig, leicht in Xylol.

Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1404). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Drei isomere Nitrophenanthrenchinone entstehen bei der Oxydation von α-, β-, γ-Nitrophenanthren mit CrO_3 und Essigsäure (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

α-Nitrophenanthrenchinon krystallisirt in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: 215—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig.

β-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260—266°.

γ-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 263°. Aeußerst schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

Dinitrophenanthrenchinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.

1. α-Dinitrophenanthrenchinon [Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch CO.CO und direkte Bindung, je eine NO_2-Gruppe]. *Bildung.* Beim Kochen von Phenanthren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* 167, 144). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 290° (SCHULTZ, *A.* 203, 108). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Wird durch stark oxydirende Substanzen in Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$ umgewandelt. Liefert bei der Behandlung mit Schwefelammonium ein Reduktionsprodukt, aus dem beim Glühen mit Natronkalk Diamidofluoren entsteht (SCHULTZ, *B.* 9, 548; *B.* 10, 324).

2. β-Dinitrophenanthrenchinon. *Bildung.* Entsteht, neben α-Dinitrophenanthrenchinon, beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHULTZ, *A.* 203, 107). Wurde nicht rein erhalten. Unterscheidet sich vom α-Dinitrophenanthrenchinon durch eine bedeutend größere Löslichkeit. Geht beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch in β-Dinitrodiphensäure über.

Phenanthrenchinondisulfonsäure $C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenanthren mit Schwefelsäureanhydrid auf 100° (GRAEBE, *A.* 167, 143). — Giebt beim Schmelzen mit Kali keinen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

Phenanthrenchinhydron $C_{28}H_{18}O_4$. *Darstellung.* Man kocht eine schwefligsaure Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 69). — Lange, glänzende, schwarze Nadeln. Wandelt sich beim Erwärmen mit Alkohol in Phenanthrenchinon um.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH) \\ C_6H_4.C(OC_2H_5) \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Phenanthrenchinon wirkt unter Gasentwickelung auf (überschüssiges) Zinkäthyl ein, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2$. Giebt man Alkohol zu dem Produkte, so scheidet sich das Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ ab. $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_6O = C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O + ZnO + C_2H_6$ (JAPP, *B.* 12, 1306). — Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ gewinnt man durch längeres Stehenlassen des Alkoholates über Vitriolöl im Vacuum (JAPP, *B.* 13, 762). Sie bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das an der Luft in eine klebrige Masse übergeht.

Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$. Große rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln. Geht an der Luft bald in ein orangegelbes Gummi über. Wird von CrO_3 und Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren. Löst sich leicht in heißer Kalilauge; beim Erkalten scheiden sich flache, glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, das durch CO_2 zerlegt wird unter Abscheidung von $C_{16}H_{14}O_2$.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Alkoholates $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *B.* 10, 1307). — Große Prismen. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (ZINCKE, *B.* 12, 1641; SOMMARUGA, *M.* 1, 146). Leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich das Imid $C_{14}H_9NO$ aus. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen die Verbindungen $C_{28}H_{16}N_2$, $C_{28}H_{19}N_3O$ u. a.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_9NO = C_{14}H_8\left\langle{O \atop NH}\right.$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 51). Lange, glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (Z.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder conc. Salzsäure in NH_3 und Phenanthrenchinon. Mit kalten Säuren entstehen rothe Salze, die aber mit Wasser sofort Phenanthrenchinon abscheiden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen das

Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O = 2C_{14}H_9NO - H_2O$ (ZINCKE). Kleine, bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in heißem Benzol.

Diphenanthrenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. *Darstellung.* Die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 10 Thln. Alkohol wird 36 Stunden lang im Digestor auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Masse scheiden sich Krystalle von Diphenanthrenazotid und β-$C_{28}H_{19}N_3O$ aus, die man durch Eisessig trennt, in welchem sich nur β-$C_{28}H_{19}N_3O$ löst. In Alkohol gelöst bleiben α-$C_{28}H_{19}N_3O$ und $C_{14}H_{10}N_2$ (SOMMARUGA). — Sublimirt nicht unzersetzt in breiten, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 400° (S.). Unlöslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub. Indifferent.

Diphenanthrenoxytriimid $C_{28}H_{19}N_3O$. 1. α-Verbindung. *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenazotids wird destillirt und der hierbei sich abscheidende harzige Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelt. Dadurch gehen ein Harz und Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ in Lösung, während α-$C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt, das man aus heißem Alkohol umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 282°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure unverändert.

2. β-Verbindung. *Darstellung.* Siehe Diphenanthrenazotid. Die essigsauren Filtrate von der Darstellung des Diphenanthrenazotids werden abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu stossen anfängt, und diese dann rasch abgekühlt. Es scheiden sich Krystalle von β-$C_{28}H_{19}N_3O$ ab, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Zinkstaub, umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Schmilzt über 300°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_8(NH)_2$ (?). *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenoxytriimids (s. d.) wird abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in heißen Benzol und kühlt die Lösung ab, wobei Phenanthrendiimid auskrystallisirt (SOMMARUGA). — Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb 285°. Liefert mit HCl ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz.

Phenanthrenchinon und Methylamin (ZINCKE, *B.* 12, 1643). Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Alkohol und Methylamin scheiden sich gelbe Krystalle aus, die wahrscheinlich das Methylimid $C_{14}H_8O.N(CH_3)$ sind. In der Mutterlauge gelöst bleibt die Base $C_{16}H_{14}N_2$.

Phenanthrenchinonmethylimid $C_{14}H_{11}NO$ (?) krystallisirt aus Benzol in kleinen, bräunlichen Krystallen, die sich sehr schwer in Alkohol lösen. Von conc. Salzsäure werden sie in einen blauen Körper verwandelt (ein salzsaures Salz), der sich wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht und mit tiefblauer Farbe in alkoholischer Salzsäure löst.

Base $C_{16}H_{14}N_2 = C_{14}H_8(N.CH_3)_2$. Große, farblose, glänzende Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol. Starke Base. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Prismen, leicht

löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das **Nitrat** krystallisirt in feinen Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Furfurenylamidophenanthrol $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_4H_3O$. *Bildung.* Entsteht aus Phenanthrenchinon, Furfurol und NH_3, analog dem Benzoylamidophenanthrol (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Seideglänzende Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 231°. Sublimirt leichter als die analoge Cumenylverbindung. Leicht löslich bei Siedehitze in Fuselöl, Eisessig und Benzol; mäfsig löslich in $CHCl_3$, weniger in CS_2, sehr wenig in Aether und Ligroïn, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist röthlichbraun und fluorescirt blau.

Phenanthrenbenzalchin $C_{35}H_{24}O = C_6H_5.CH(C_{14}H_9).OC_{14}H_9$ (?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenanthrenchinon mit $1^1/_2$ Thln. reinem Benzaldehyd auf 250—270° (JAPP, *Soc.* 37, 661). $2C_{14}H_8O_2 + 6C_7H_6O + H_2O = C_{35}H_{24}O + 5C_7H_6O_2$. Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann aus Steinkohlencumol und zuletzt aus CS_2 umkrystallisirt. — Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzp.: 329,5°. Spurenweise löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem Cumol und CS_2. Sublimirt bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Sehr beständig. Zerfällt beim Kochen mit Chromsäuregemisch in Benzoësäure und Phenanthrenchinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkäthyl wirkt nicht ein, auch Jodwasserstoff mit Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung.

Benzenylamidophenanthrol $C_{21}H_{13}NO = C_{14}H_8\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und conc. wässrigem Ammoniak auf 100° (JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 202°. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in kochendem Benzol und CS_2. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch in Phenanthrenchinon und Benzoësäure zerlegt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Zinkäthyl wirkt nicht ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° tritt theilweise Zerlegung, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure, ein.

Cumenylamidophenanthrol $C_{24}H_{19}NO = C_{14}H_8\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Phenanthrenchinon und NH_3 (JAPP, WILCOCK). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich, in der Kälte, in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 und in kochendem Eisessig; wenig löslich in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in kaltem Vitriolöl zu einer gelblichgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

Phenanthrolchinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1180).

4. **Isophenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Phenanthrens mit CrO_3 und Essigsäure bildet sich ein öliger Körper, der in den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren des Phenanthrenchinons erhalten werden, gelöst bleibt. Durch Aether befreit man dieses Oel von einem Rückhalt an Phenanthrenchinon. Es entspricht dann der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ und liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, eine kleine Menge Phenanthren. Von CrO_3 und Eisessig wird es heftig angegriffen und in Isophenanthrenchinon umgewandelt (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkalien, sehr leicht in heifsem Weingeist.

2. Chinone $C_{15}H_{10}O_2$.

1. **Methylanthrachinon** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$. *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ mit roher Salpetersäure, verdampft den meisten Alkohol, fällt dann mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimation (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol.

Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibrommethylanthracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1606). — Sehr schwer löslich.

Methylanthrachinondisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2O_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Methylanthrachinon mit 5—6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 250—270° (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Methylalizarin.

Oxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3)OH.(CH_3 : OH = 2:3)$.

Bildung. Bei 2tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. o-Kresol $C_6H_4(CH_3)(OH)$, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. Vitriolöl auf 160° (FRAUDE, *A.* 202, 163). Man giefst das Produkt in Wasser, filtrirt, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Aether, vereinigt die ätherischen Auszüge und destillirt den Aether ab. Den Rückstand aus dem Aether löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren. — Sublimirt in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrothbrauner Farbe.

Bromoxymethylanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(CH_3).OH(CH_3:OH:Br = 2:3:4)$. *Darstellung.* Durch 5stündiges Erhitzen von 4 Thln. Dibrom-o-Kresolphtalein $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 200 Thln. Vitriolöl auf 150° (FRAUDE, *A.* 202, 165). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Geht beim Schmelzen mit Kali in Methylalizarin über.

Dioxymethylanthrachinone $C_{15}H_{10}O_4$. 1. Methylalizarin $C_6H_4.(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2(CH_3:OH:OH = 2:3:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Methylanthrachinondisulfonsäure (O. FISCHER, *B.* 8, 676), Oxymethylanthrachinon oder noch leichter von Bromoxymethylanthrachinon (FRAUDE, *A.* 202, 166) mit Kali. Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Sublimirt in dunkel orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 250—252°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin.

2. Methylchinizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_6H_3)(CH)_2(OH:CH_3:OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen eines Gemisches von Hydrotulochinon, Phtalsäureanhydrid und 8—10 Thln. Vitriolöl von 130° bis auf 150° (NIETZKI, *B.* 10, 2012). Man fällt das Produkt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit Benzol. — Lange, haarförmig gekrümmte, rothe Nadeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Lösungen fluoresciren stark. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185° (N.).

3. Chrysophansäure $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$. *Vorkommen.* In Flechten: Parmelia parietana (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 12; THOMSON, *A.* 53, 260), Squamaria elegans (THOMSON). In der Wurzel verschiedener Rheumarten (Rhabarber) (SCHLOSSBERGER, DOEPPING, *A.* 50, 213). In der Wurzel von Rumex obtusifolius (THANN, *A.* 107, 324). In den Sennesblättern (BATKA, *J.* 1864, 555). — *Bildung.* Bei der Oxydation einer kalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 36). — *Darstellung.* Man übergiefst Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Lösung gleichmäfsig roth geworden ist. Dann fällt man mit HCl und zieht den Niederschlag mit Ligroïn aus (LIEBERMANN, SEIDLER). — Darstellung aus Rhabarber: WARREN, H. MÜLLER, *J.* 1857, 516; und Reinigung des Produktes: ROCHLEDER, *B.* 2, 373. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder sechsseitige Tafeln (monokline Prismen) (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Nadeln. Löslich in 224 Thln. siedenden Alkohols (von 86%), in 1125 Thln. bei 30° (WARREN, MÜLLER). Löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Kaum löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl unzersetzt mit tiefrother Farbe; löst sich sehr leicht in Kalilauge, schwerer in NH_3, mit dunkelrother Farbe; fast unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, concentrirte Säure wirkt substituirend, ebenso Brom. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht Amidochrysophansäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen (LIEBERMANN, *A.* 183, 169). — Sehr schwache Säure; das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich und werden schon durch CO_2 zerlegt.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Schmale, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 202—204° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Aether (PILZ, *J.* 1861, 392), leicht in Eisessig (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1607).

Dibenzoat $C_{29}H_{18}O_6 = C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Lange, unregelmäfsige, sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Benzol (WARREN, H. MÜLLER, *J.* 1862, 323).

Tetrabromchrysophansäure $C_{15}H_6Br_4O_4$ (?) (SKRAUP, *J.* 1874, 889).

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6N_4O_{12} = C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Chrysophansäure mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 183, 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure. Starke Säure; die Salz krystallisiren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich. Wird von NH_3 sofort zersetzt. Durch K_2S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt. — $K_2.C_{15}H_4N_4O_{12} + xH_2O$. Dünne, rothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in K_2CO_3. — $Mg.\bar{A} + xH_2O$.

Ziemlich schwer lösliches, rothes Krystallpulver. — $Ca.\bar{A} + xH_2O$. Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol).

Amidochrysophansäure $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3.C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, 218). Die erhaltene Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt beim Behandeln mit HCl allmählich in NH_3 und Chrysophansäure.

Diamidochrysophansäure (Chrysophanimidammoniak) $C_{15}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Scheidet sich in Krystallen ab beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zu viel NH_3 auf 150° (LIEBERMANN). $C_{15}H_{10}O_4 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit HCl behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch HCl gefällt. — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser. Wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren in NH_3 und Amidochrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid $C_{17}H_{11}NO_3 = C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diamidochrysophansäure mit Essigsäureanhydrid. $C_{15}H_{12}N_2O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{17}H_{11}NO_3 + NH_4.C_2H_3O_2$ (LIEBERMANN). Das Produkt wird mit $CHCl_3$ gewaschen. — Violette, metallglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig; wenig löslich in $CHCl_3$ mit grüner Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7 = O\left[CH\left\langle\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_2(CH_3OH)\end{matrix}\right\rangle CH.OH\right]_2$. *Vorkommen.* Im Goa- oder Arrarobapulver (pulverige Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume [Arraroba, Angelim amargoso]; Indien, Brasilien) (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 29). — *Darstellung.* Man kocht Goapulver mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus Eisessig um. — Kleine, gelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 170—178°. Unlöslich in Wasser und NH_3, löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge; löst sich in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz; Luft in die kalische Lösung geleitet erzeugt Chrysophansäure. $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Giebt beim Schmelzen mit Kali eine braune Masse (Chrysophansäure liefert hierbei eine blaue Masse). Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Blättchen. Hierbei wird zugleich wenig eines in gelben Blättchen krystallisirenden Körpers $C_{15}H_{12}$ erhalten. Geht beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in Tetranitrochrysophansäure über. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen.

Tetraacetat $C_{38}H_{34}O_{11} = C_{30}H_{22}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 228—230°. Schwer löslich in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysophansäurediacetat oxydirt.

Trioxymethylanthrachinon (Emodin) $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$. *Vorkommen.* In der Rhabarberwurzel (WARREN, MÜLLER, *J.* 1857, 517). In der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula) (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — *Darstellung.* Man erschöpft Faulbaumrinde mit verdünnter Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus absol. Alkohol um. — Bei der Darstellung aus Rhabarber wird das Emodin gemengt mit Chrysophansäure erhalten. Um es von dieser zu befreien, kocht man es mit Soda und lässt erkalten. Die Chrysophansäure scheidet sich dann aus, während das Emodin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* 2, 373). — Orangerothe, seideglänzende Nadeln; monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 245—250° (LIEBERMANN, *A.* 183, 161). Mäfsig löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig; löslich in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe. Liefer beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen.

Acetat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (LIEBERMANN). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 175° (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 190°. Wird von Kalilauge leicht verseift.

2. **Isomethylanthrachinon** (o-Methylanthrachinon) $C_{15}H_{10}O_2$. Wurde beim Verarbeiten von Anthracen auf Alizarin, im Grofsen, als Nebenprodukt erhalten (ZINCKE, WACHENDORFF, *B.* 10, 1485). — Hellgelbe, lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—179°. Sublimirt in fast farblosen Nädelchen.

3. **Methanthrachinon** $C_{15}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methanthren

$C_{15}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 420). — Orangerothes Krystallpulver (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 187°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von SO_2 in ein weifses Reduktionsprodukt verwandelt.

3. **Dimethylanthrachinon** $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6(CH_3)_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylanthrachinoncarbonsäure und Methylanthrachinondicarbonsäure, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Eisessig (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1482). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt in fast farblosen, platten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und in heifsem Ligroïn.

CCXV. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2029). — *Darstellung.* Man erwärmt einige Stunden lang ein Gemisch von 2 Thln. Fluoranthen, 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. Vitriolöl und dem dreifachen Volumen Wasser, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und behandelt ihn mit Soda. Das Ungelöste besteht aus einer Verbindung von Fluoren und Fluoranthen, die man durch $NaHSO_3$ zerlegt. Das Chinon geht dabei in Lösung und wird durch HCl ausgefällt; man krystallisirt es aus Alkohol um (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 3). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch rasch zu CO_2 verbrannt. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Diphenyl. Löst sich ziemlich leicht in $NaHSO_3$; HCl fällt aus dieser Lösung eine farblose Hydroverbindung, die schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, rasch beim Uebergiefsen mit Eisenchlorid, in Fluoranthenchinon übergeht.

Verbindung mit Fluoranthen $C_{15}H_8O_2.2C_{15}H_{10}$. Lange, flache, rubinrothe Nadeln. Schmelzp.: 102° (FITTIG, LIEPMANN). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol theilweise in seine Bestandtheile; diese Zerlegung erfolgt sofort durch $NaHSO_3$.

2. **Chinon** $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylbutin $C_{16}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1404). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wandelt sich am Licht in polymere Modifikationen um. Wird von SO_2 in ein Chinhydron übergeführt und von $SnCl_2$ oder HJ in ein Hydrochinon, das farblose, bei 92—93° schmelzende Nadeln bildet (B., Z., *B.* 11, 1997). Oxydirt sich, in kalischer Lösung, sofort zu Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$. Verbindet sich mit NH_3 und Basen zu Oxychinonimiden, welche von schwefliger Säure bei höherer Temperatur in NH_3 (resp. Basen) und den Körper $C_{32}H_{22}O_5$ zerlegt werden. Von anderen Reduktionsmitteln [Zn und HCl, $(NH_4)_2S$] werden die Oxychinonimide in farblose Körper umgewandelt, die sich aber sehr leicht wieder zu den ursprünglichen Oxychinonimiden oxydiren. Verbindet sich mit neutralen und sauren Alkalisulfiten.

$C_{16}H_{10}O_2.NaHSO_3$ (?). *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chinons mit $NaHSO_3$. — Feine, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt.

Polymere Modifikationen $(C_{16}H_{10}O_2)x$. Die Lösungen des Chinons in Alkohol, Aether u. s. w. trüben sich im direkten Sonnenlichte rasch und scheiden zwei polymere Modifikationen ab, die sich durch $CHCl_3$ trennen lassen; die α-Modifikation löst sich allein auf (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 633).

α-(Gelbe) Modifikation. Kleine, gelbe, rhombische Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—229°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure wenig angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure; mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Phtalsäure. Wandelt sich, mit alkoholischem Kali in Berührung, langsam in einen fast schwarzen Körper um, der beim Uebergiefsen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol gelb wird und dann der Formel $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 1755) entspricht.

β-(Weifse) Modifikation. Fast farblose, feine Blättchen. Unlöslich in Lösungsmitteln. Schmelzp.: 207—207,5°. Wandelt sich beim Erhitzen leicht in das gewöhnliche Chinon (Schmelzp.: 100°) um. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen; von CrO_3 und Essigsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt. Giebt mit alkoholischem Kali eine grüne Lösung, die ein Oxychinon (?) enthält.

Chinhydron $C_{32}H_{22}O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ mit wässriger, schwefliger Säure auf 120—130° (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1405). — Stahlblaue, dicke Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Benzol, weniger in Ligroïn. Oxydirt sich in alkoholischer Lösung sofort zum Chinon $C_{16}H_{10}O_2$.

Ammoniakderivate des Chinons. **Oxychinonimid** $C_{16}H_{11}NO_2 = C_{16}H_9(OH)\langle{}^{O}_{NH}$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer, mit NH_3 versetzten, alkoholischen Lösung des Chinons. $C_{16}H_{10}O_2 + NH_3 + O = C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O$ (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1997). — Rubinrothe, breite, flache Blätter. Schmelzp.: 173,5—174°. Sublimirt unzersetzt in rothen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, weniger löslich in Ligroïn. Wird von Natronlauge in NH_3 und Oxychinon zerlegt. Löst sich unzersetzt in kochender Salzsäure; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° tritt aber glatte Spaltung in NH_3 und Oxychinon ein. (Das Oxychinonimid entsteht nicht beim Erhitzen von Oxychinon mit Ammoniak auf 150°.)

Diacetat $C_{20}H_{15}NO_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O)_2NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oxychinonimid mit Essigsäureanhydrid auf 160° (BREUER, ZINCKE). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in kaltem Eisessig und in heißem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn und Aether.

Oxychinonmethylimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(CH_3)$. *Darstellung.* Durch Vermischen des Chinons mit Methylaminlösung (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 631). — Tiefrothe Blättchen. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und in conc. Salzsäure.

Oxychinonäthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_2H_5)$. Dunkelbraune Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (B., Z.).

Oxychinonphenylimid $C_{22}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_5)$. Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 158—158,5°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (B., Z.).

Oxychinon-o-Toluid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus dem Chinon und o-Toluidin (B., Z.). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 107—108°.

Oxychinon-p-Toluid $C_{23}H_{17}NO_2$. Bräunlichviolette Nadeln. Schmelzp.: 154 bis 155° (B., Z.).

Oxychinonnaphtalid $C_{26}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_{10}H_7)$. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 148° (B., Z.).

Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3 = C_{16}H_9(OH)O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ mit wässriger Kalilauge bis zu völliger Lösung, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1995). — Lange, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5—144,5°. Sublimirt schwer und nur unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol, weniger in Ligroïn und Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von $KMnO_4$ und von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Wendet man eine alkalische Chamäleonlösung an, so entsteht keine Phtalsäure, sondern Benzoësäure und eine Säure $C_9H_8O_5$. Durch Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure wird das Oxychinon in ein Oxychinhydron umgewandelt, das aus Benzol in dicken, stahlblauen Nadeln oder Blättern krystallisirt, bei 154—155° schmilzt und in alkoholischer Lösung sich wieder zu Oxychinon oxydirt. Von Zinnchlorür und noch leichter von HJ wird das Oxychinon zu Oxyhydrochinon oxydirt. Dieses bildet feine, lange Nadeln, die bei 72—73° schmelzen und bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol rasch wieder in Oxychinon übergehen. — Das Oxychinon verbindet sich mit Basen. Die Alkalisalze sind tiefroth, in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in conc. Alkalilauge löslich. Das Ca- und Ba-Salz krystallisiren, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und werden durch CO_2 nicht zersetzt. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O_2)O_2$. Kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 110—111°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether (B., Z.).

Benzoat $C_{23}H_{14}O_4 = C_{16}H_9(C_7H_5O_2)O_2$. Gelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 120 bis 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (B., Z.).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5 = [C_{16}H_9(OH)_2]_2O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxychinonimid, Oxychinonmethylimid u. s. w. mit wässriger, schwefliger Säure. $2C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O + 4H = C_{32}H_{22}O_5 + 2NH_3$ (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 633). — Dunkle, stahlblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186—187°. Löslich in Alkohol; liefert bei längerer Behandlung mit Alkohol Oxychinon (?).

Isomere Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des polymeren α-Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Kali (BREUER, ZINCKE). — Feine, gelbe Nädelchen

(aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wässriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes, goldgelbes Acetylderivat.

CCXVI. Chinon $C_nH_{2n-24}O_2$.

Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine heiſse, eisessigsaure Lösung von Pyren $C_{16}H_{10}$ (GRAEBE, *A.* 158, 295). — Rothe Nadeln oder Säulen (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, ziemlich leicht in heiſser Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Sublimirt nicht unzersetzt in rothen Nadeln.

Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ — s. S. 1358.

CCXVII. Chinon $C_nH_{2n-26}O_2$.

Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Chrysen $C_{18}H_{12}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 309). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in wenig kaltem Vitriolöl auf, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das ausgefällte Chrysochinon wiederholt aus Benzol um. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 284). Sublimirt in rothen Nadeln. Mäſsig löslich in heiſsem Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr schwer in Aether und CS_2. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; auf Zusatz von Wasser wird das gelöste Chrysochinon gefällt und die Lösung wird farblos (sehr empfindliche Reaktion). Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Chrysen über. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Phenylnaphtalin $C_{16}H_{12}$. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorchrysochinon und Dekachlorchrysen. Bildet mit Alkalidisulfiten farblose, in Wasser lösliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Alkalidisulfit halten, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber Chrysochinon abscheiden (GRAEBE, *B.* 7, 784) (Trennung des Chrysochinons vom Chrysen). Wandelt sich beim Kochen mit Zinkstaub in Kalilauge (LIEBERMANN) oder beim Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE) in farbloses **Chrysohydrochinon** um. Dieses ist farblos, geht aber beim Erhitzen auf 200° oder durch Schütteln seiner Lösung in Vitriolöl wieder in Chrysochinon über.

Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit (2 Mol.) PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Uebergieſsen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1892). — Kleine, rothe Blättchen (aus CS_2). Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, ziemlich leicht in CS_2. Schmelzp.: 160—165°.

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ADLER). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Mäſsig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$. *Bildung.* Beim Uebergieſsen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN). — Orangegelb; schwer löslich.

Chrysochinondisulfonsäure $C_{18}H_8O_2(HSO_3)_2$. — $Ba.C_{18}H_8S_2O_8$. Reguläre Oktaëder. Sehr unbeständig (ADLER).

Chinon $C_nH_{2n-30}O_2$.

Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ — s. S. 1725.

CCXVIII. Chinon $C_nH_{2n-32}O_2$.

Picechinon $C_{22}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* 13, 1836). — Dunkelorangerothes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimirt

nicht unzersetzt in rothen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, darin leicht löslich in der Wärme. Löslich in reinem Vitriolöl mit grüner, in rothem Vitriolöl mit schmutzig violetter Farbe.

Chinon $C_nH_{2n-34}O_2$.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4$ — s. S. 1371.

CCXIX. Chinon $C_nH_{2n-38}O_2$.

Chinon $C_{32}H_{26}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{28}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Mäfsig löslich in Alkohol.

Campherarten.

Die Campherarten können als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen aufgefasst werden. Es sind feste, flüchtige Körper von besonderem Geruche. Die Mehrzahl von ihnen verhält sich wie tertiäre Alkohole der Fettreihe. Sie verbinden sich mit Säuren, unter Wasseraustritt, zu zusammengesetzten Aethern und spalten sich, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, in Kohlenwasserstoffe und Wasser. Der gewöhnliche oder Laurineencampher hat einen mehr ketonartigen Charakter. Er lässt sich durch Natrium in das wasserstoffreichere Borneol überführen, verbindet sich nicht mit Säuren, wird aber von wasserentziehenden Mitteln leicht in Kohlenwasserstoffe und Wasser zerlegt.

CCXX. Campher $C_nH_{2n}O$.

Menthol (Pfefferminzcampher) $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}.OH$. *Vorkommen.* Im Pfefferminzöl, das durch Destillation des frischen, in die Blüthe schiefsenden Krautes von Mentha piperita mit Wasser gewonnen wird. Das Oel ist ein Gemenge von Menthol und einen flüssigen Terpen $C_{10}H_{16}$ (DUMAS, *A.* 6, 252; BLANCHET, SELL, *A.* 6, 291; WALTER, *A.* 28, 312; 32, 288; KANE, *A.* 32, 285). Man unterscheidet im Handel amerikanisches, deutsches und englisches (Cambridge-, Mitcham-) Oel. Letzteres ist das geschätzteste. Enthält eine Pfefferminzöl nur wenig Terpen — wie das chinesische und japanesische — so ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch. — Es findet eine ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie. — *Darstellung.* Man scheidet das Menthol aus dem Pfefferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionnirte Destillation ab. In letzterem Falle geht zunächst das Terpen über. — Nach Pfefferminzöl riechende Säulen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 210° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351); Schmelzp.: 42°; Siedep.: 212° (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 504; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Spec. Gew. = 0,890 bei 15° (MORIYA, *Soc.* 39, 77). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -59{,}6°$. Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 1509,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 387). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, Eisessig, conc. Salzsäure. Natrium (1 At.) löst sich in geschmolzenem Menthol unter Wasserstoffentwickelung. P_2O_5 bewirkt Spaltung in Wasser und Menthen. Mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch Menthon $C_{10}H_{18}O$. Beim Erwärmen von Menthol mit dem 5-fachen Volumen rauchender Salpetersäure wird ein explosives Oel $C_{10}H_{19}.NO_2$ (?) gebildet, vom spec. Gew. = 1,061 bei 15°, das mit Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber nicht in Wasser löst. Von Zink und Schwefelsäure wird es in ein Oel $C_{10}H_{19}.NH_2$ übergeführt, das bei 185—190° siedet (M.). Wendet man 20 Vol. rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Menthol an, so entsteht eine zweibasische Säure $C_5H_8O_4$, die wie Normalbrenzweinsäure bei 96,5° schmilzt und sich in Wasser und Alkohol löst, deren Baryum- und Silbersalz aber schwer lösliche Niederschläge sind (M.). Brom, in eine

eisessigsaure Mentholllösung eingetragen, scheidet das sehr unbeständige, ölige **Bromid** $C_{10}H_{19}Br$ aus (M.). Beim Kocheu von 3 Thln. Menthol mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Behandeln des Produktes mit Natron wird wesentlich ein **Terpen** $C_{10}H_{16}$ erhalten, dem kleine Mengen $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$ beigemengt sind. Das Terpen siedet bei 168,6° (cor.), hat ein spec. Gew. = 0,8254 bei 0°/4°; $[\alpha]_j = +5,2°$ (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50).

Aus dem Verhalten gegen Essigsäure (Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Mentholacetat = 15,3; Grenzwerth dieser Bildung = 61,5) folgert MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 569), dass das Menthol ein sekundärer Alkohol ist.

Die Molekularrefraktion des Menthols (für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge) ist (bei 20°) = 77,6 also sehr nahe übereinstimmend mit der Theorie (für eine gesättigte Verbindung) (= 77,1) (s. S. 52) und kleiner als für das isomere Allyldipropylcarbinol. Im Menthol sind daher die Kohlenstoffatome unter einander einfach gebunden (KANNONIKOW, *Ж.* 13, 278).

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Menthol mit PCl_5 (WALTER, *A.* 32, 292). Durch Erhitzen von Menthol mit conc. Salzsäure auf 100° (OPPENHEIM). — Flüssig. Siedep.: 204°. Leichter als Wasser. Sehr beständig; wird von NH_3, K_2S u. s. w. sehr langsam angegriffen, unter Abscheidung von Menthen. Setzt sich mit Natriummenthol um in Menthen und Menthol. $C_{10}H_{19}Cl + C_{10}H_{19}ONa = C_{10}H_{18} + C_{10}H_{20}O + NaCl$. Giebt mit Brom moschusartig riechende Krystalle $C_{10}H_{14}Br_5Cl$ (OPPENHEIM, *A.* 130, 177).

Menthylbromid $C_{10}H_{19}Br$. Flüssig. Giebt beim Behandeln mit Brom, neben anderen Bromderivaten, kleine Prismen von $C_{10}H_{14}Br_6$ (OPPENHEIM).

Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Schwefelkalium in HJ und Menthen (OPPENHEIM).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). — Flüssig. Siedep.: 222—224°. Linksdrehend.

Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_4H_7O_2.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 230—240° (OPPENHEIM).

Menthon $C_{10}H_{18}O$. *Darstellung.* Man mischt 30 g Menthol mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 10 g H_2SO_4 erhitzt das Gemenge 4 Stunden lang auf 135°, giefst dann das gebildete Oel ab und behandelt es noch einige Mal in der gleichen Weise (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). — Schwach nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,3° (cor.). Dampfdichte = 77,6 (ber. = 77,0). Spec. Gew. = 0,9126 bei 0°, = 0,9048 bei 10°, = 0,8972 bei bei 20°, = 08355 bei 100° (gegen Wasser von 0°). Rechtsdrehend; $[\alpha]_j = +21,16°$. Molekularrefraktion = 75,3. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht angegriffen. Liefert, bei wiederholter Destillation über $ZnCl_2$, eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffes. Behandelt man eine heifse Petroleumlösung von Menthon mit Natrium und zerlegt die gebildete Natriumverbindung mit CO_2 und Wasser, so wird Menthol regenerirt.

CCXXI. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

1. Campherarten $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$.

1. **Borneol** $CH_3.C_6H_7(C_3H_7).OH = C_3H_7.CH\langle$ Ring: CH_2—$CH.OH$ / CH_2—CH $\rangle C.CH_3$ (?). *Vorkommen.* In den Markhöhlungen der alten Stämme von Dryobalanops camphora (Borneo, nördl. Sumatra). Wird durch mechanisches Auslesen des zerspaltenen Stammes erhalten (PELOUZE, *A.* 40, 326). Im ätherischen Oele der Baldrianwurzel (GERHARDT, *A.* 45, 34) gebunden an Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure (BRUYLANTS, *B.* 11, 455). Im Rosmarinöl (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, beim Destilliren von 4 Thln. Bernstein mit 1 Thl. KOH und viel Wasser (BERTHELOT, BUIGNET, *A.* 115, 245). (Das Borneol aus Bernstein zeigt ein sehr geringes Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +4,5°$). Beim Erhitzen von Campher $C_{10}H_{16}O$ mit alkoholischem Kali auf 180° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 78) oder beim Behandeln von Campher mit Natrium. $2C_{10}H_{16}O + 2Na =$

$C_{10}H_{17}O.Na + C_{10}H_{15}O.Na$ (BAUBIGNY, *Z.* 1867, 71, 1868, 298). Im letzteren Falle entsteht zugleich etwas Linksborneol. — *Darstellung.* In eine auf 120° erhitzte Lösung von 650 g Laurineencampher in 2 l Xylol trägt man (in Stücken von 2 g) 98 g Natrium ein und leitet, nach erfolgter Lösung, CO_2 bis zur Sättigung ein. Dann lässt man erkalten und schüttelt das Gemenge mit 5 l Wasser, gießt die wässrige Schicht rasch ab und lässt sie einige Tage stehen. Es scheidet sich dann Borneol ab, das man durch Sublimiren reinigt (KACHLER, *A.* 197, 99). Das erhaltene Borneol wird vom beigemengten Linksborneol durch Erhitzen mit Stearinsäure auf 275° befreit. Es entsteht zunächst der Stearinsäureester des Rechtsborneols, den man durch Natronkalk verseift (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 38). — Die Reindarstellung des natürlichen Borneols wird am besten durch Sublimiren bewerkstelligt. — Reguläre Krystalle; sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 197,5—198°; Siedep.: 212° (PELOUZE). Riecht nach Campher und Pfeffer; schmeckt brennend. Leichter als Wasser. Rechtsdrehend: eine Lösung von 154 g Borneol in 1 l Essigäther lenkt in einer Röhre von 200,7 mm bei 20° die Polarisationsebene um + 11,9° ab (KACHLER). $[\alpha]_D = + 37°$ (MONTGOLFIER, *B.* 10, 729); = 32,7° (KACHLER). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure lebhaft oxydirt, unter Bildung zunächst von Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$ und dann von Camphersäure u. s. w. Zerfällt beim Behandeln mit P_2O_5 in Wasser und Borneen $C_{10}H_{16}$. Verbindet sich mit Säuren unter Wasseraustritt. Liefert mit Natrium das Salz $C_{10}H_{17}.ONa$, welches sich aus der Benzollösung in sechsseitigen Blättchen abscheidet (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 235) und mit CO_2 zu borneolkohlensaurem Natrium verbindet.

Aus der großen Anfanggeschwindigkeit bei der Bildung von Borneolacetat glaubt MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 570) das Borneol als einen primären Alkohol ansprechen zu können.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = CH_3O.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Aus Natriumborneol und Jodmethyl (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 194,5° (cor.) bei 733 mm. Löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von Laurineencampher.

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_2H_5O.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 202° (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 481).

Borneoläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel der Wurzel von Valeriana officinalis (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 285—290°. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Borneol mit 8—10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 112, 366); beim Behandeln von Borneol mit PCl_5 (KACHLER, *A.* 197, 93). — Campherartige Masse, riecht durchdringend nach Terpentinöl und Campher. Schmelzp.: 157° (KACHLER). Leicht löslich in Alkohol und noch mehr in Aether. Linksdrehend. Zerfällt äußerst leicht in HCl und festes Camphen $C_{10}H_{16}$; die Spaltung ist eine vollkommene beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser, im Rohr, auf 90—95°. Dabei entsteht zugleich eine kleine Menge Borneol (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 342; RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 382). Beim Destilliren über CaO entsteht flüssiges Borneen $C_{10}H_{16}$ und nur wenig festes Camphen (KACHLER). Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wird Camphen abgespalten; lässt man aber Natrium auf eine kochende Benzollösung von Borneolchlorid einwirken, so werden Camphen und Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ gebildet (KACHLER, SPITZER, *M.* 1, 588). Chlor wirkt substituirend und erzeugt $C_{10}H_{16}Cl_2$ identisch mit dem Produkt aus Laurineencampher (s. d.) und PCl_5.

Bromid $C_{10}H_{17}Br$. *Darstellung.* Aus Borneol und HBr (KACHLER, *A.* 197, 98). — Aehnelt dem Chlorid. Schmelzp.: 74—75°.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS). — Flüssig. Siedep.: 225—230°.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Borneol mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150° (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 50). Aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ und Silberacetat bei 70° (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 352). — Flüssig. Siedep.: 221° (K., S.); 227° (M.). Wandelt sich bei längerem Stehen in bei 24° schmelzende Krystalle um. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Natron auf 120—150° in Borneol und Essigsäure. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Campher und Oxyisocampheracetat (s. Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 255—260°.

Borneolkohlensäure $C_{11}H_{18}O_3 = C_{10}H_{17}O.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CO_2 (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — *Darstellung.* Man löst (5 g) Borneol in (20 g) Xylol, giebt (1 g) Natrium hinzu und leitet in die auf 130° erhitzte Lösung CO_2 ein (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 236). — Das Natriumsalz $C_{11}H_{17}O_3.Na$ ist krystal-

(Wagner, *J.* 1853, 516; vgl. Personne, *J.* 1854, 654). — Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Isovaleriansäure (P.).

11. **Osmitesöl.** *Darstellung.* Durch Destillation von Osmitopsis asteriscoides (Cap der guten Hoffnung) (Gorup, *A.* 89, 214). — Flüssig. Siedep.: 178°. Gleicht vollkommen dem Cajeputol.

12. **Rainfarrenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Krautes und der Blumen von Tanacetum vulgare. — Hält $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°), $C_{10}H_{16}O$ (Siedep.: 195—196°) und $C_{10}H_{18}O$ (Bruylants, *B.* 11, 452). — Flüssig. Siedep.: 203—205°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gewöhnlichen Campher $C_{10}H_{16}O$. Wird von P_2O_5 in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160—165°) zerlegt.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{10}H_{18}O$ mit Salzsäure.

13. **Salviol** im Salveiöl (s. ätherische Oele).

14. **Wurmsamenöl** (Oleum cinae). *Darstellung.* Wird durch Destillation von Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser erhalten. — Flüssig. Siedep.: 173—174°; spec. Gew. = 0,913 bei 20° (Faust, Homeyer, *B.* 7, 1427). Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—174°) (Hirzel, *J.* 1854, 592; Kraut, Wahlforss, *A.* 128, 294). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Toluylsäure und Nitrotoluylsäure (Hirzel); mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) entstehen Oxalsäure, HCN, Essigsäure und Phtalsäure, aber keine Toluylsäure (Kraut, *J.* 1862, 460). Phtalsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch. Liefert beim Behandeln mit P_2S_5 Cymol (Faust, Homeyer), wahrscheinlich neben Terpen (Graebe, *B.* 5, 680). Absorbirt Salzsäuregas und bildet eine sehr zerfließliche, krystallisirte Verbindung (Völckel, *A.* 87, 315). Verhalten gegen Jod: Hirzel, *J.* 1855, 655; Kraut, Wahlforss.

Bei der Analyse des Wurmsamenöls erhielten Völckel, Hirzel und Kraut: C = 79,8%; H = 11,4; Faust und Homeyer: C = 75,5; H = 11,7. Die Formel $C_{10}H_{18}O$ verlangt: C = 77,9; H = 11,7.

2. Angusturaöl $C_{18}H_{24}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von ächter Angusturarinde mit Wasser (Herzog, *J.* 1858, 444). — Flüssig. Siedep.: 266°; spec. Gew. = 0,934.

CCXXII. Campherarten $C_nH_{2n-4}O$.

1. Campherarten $C_{10}H_{16}O$.

1. **Gewöhnlicher** oder **Laurineencampher.** *Vorkommen.* In allen Theilen von Laurus Camphora *L.*; im Rosmarinöl (neben einem bei 165° siedenden Terpen); im Spiköl (aus den Blättern und Blüthen von Lavendula angustifolia *Ehrh.* bereitet), neben bei 175° siedendem Terpen (Dumas, *A.* 6, 248; Lallemand, *A.* 114, 197). Im Salveiöle (aus den Blättern von Salvia officinalis) (Muir, *Soc.* 37, 685). — *Bildung.* Bei der Oxydation (durch Salpetersäure) von Borneol (Pelouze, *A.* 40, 328), Baldrianöl und Salveiöl (Rochleder, *A.* 44, 1), Bernstein (Döpping, *A.* 49, 350), Cymol (Oppenheim. *B.* 5, 631). Beim Behandeln von Sassafrasöl mit Chlor (Faltin, *A.* 87, 376). Bei der Oxydation von Camphen $C_{10}H_{16}$ mit Platinmohr (Berthelot, *A.* 110, 367) oder mit Chromsäuregemisch (Riban, *Bl.* 24, 19).

Der durch Synthese gewonnene Campher gleicht dem natürlichen in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem allgemeinen chemischen Verhalten, nur zeigt der künstliche Campher ein verschiedenes Drehungsvermögen. Aus dem linksdrehenden Camphen entsteht bei der Oxydation ein linksdrehender Campher u. s. w. — *Darstellung.* Wird in China, Japan und auf der Insel Formosa durch Destillation des klein geschnittenen Holzes von Laurus Camphora mit Wasserdampf gewonnen. Der Rohcampher enthält ein Oel beigemengt, von dem man ihn durch Pressen befreit (Roretz, *J.* 1875, 1158). Das als Nebenprodukt erhaltene Campheröl besteht aus einer Auflösung von Campher in einem bei 180° siedenden Terpen (Lallemand, *A.* 114, 196). Die Reinigung des Camphers geschieht durch Sublimation in gläsernen Kolben, unter Zusatz von Kalk und Thon. — Hexagonale Krystalle (Descloizeaux, *J.* 1859, 508). Spec. Gew. = 0,992 bei 10°. Kleine Stückchen Campher rotiren lebhaft auf Wasser; bringt man auf das Wasser eine Spur Fett oder Oel, so hört das Rotiren sofort auf. Schmelzp.: 175°; Siedep.: 204° (Gay-Lussac). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Drehungsvermögen des Camphers ist $[\alpha]_D = + 55,4° - \alpha . q$, wo q die in 100 Thln. Lösung enthaltene Menge Lösungsmittel bedeutet, und der Coëfficient α von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es ist α = 0,1372

für Alkohol; = 0,04383 für Essigäther; = 0,1630 für Benzol. Für absoluten Alkohol ist $[\alpha]_D = 54,38^0 - 0,1614.q + 0,000369.q^2$ (LANDOLT, *A.* 189, 334). Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 0,8 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,806) bei 12° (SAUSSURE); leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol. 1 Thl. Campher absorbirt bei 0° und 725 mm 0,88 Thle. (308 Vol.) SO_2 und verflüchtigt sich dabei; Chlor, in diese Lösung geleitet, wird völlig verschluckt unter Bildung von SO_2Cl_2 (Darstellung von Sulfurylchlorid) (H. SCHULZE, *J. pr.* [2] 24, 171) (Eisessig verhält sich gegen SO_2 und Cl wie Campher). Bei längerem Kochen von Campher mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$, Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und syrupartige Säuren (KACHLER, *B.* 13, 487). Neutrale Chamäleonlösung wirkt, selbst bei Siedehitze, nur wenig auf Campher ein; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht aber, in der Wärme, leicht Camphersäure (GROSSER, *B.* 14, 2507). Von Salpetersäure wird Campher zu Camphersäure oxydirt; bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure entstehen aufserdem und finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure: Camphoronsäure, Hydrooxycamphoronsäure, Dinitroheptylsäure $C_8H_{10}(NO_2)_2O_2$, die Säuren $C_7H_{12}O_5$ (?) und $C_9H_{12}O_7$ (KACHLER, *A.* 193, 143). Aufserdem bildet sich eine flüchtige Verbindung von Campher und N_2O_5. Unterchlorige Säure wandelt den Campher in Monochlorcampher um. Chlor wirkt auf Campher nicht ein (H. SCHULZE; CLAUS, *J. pr.* 25, 257). Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das leicht in HBr und gebromten Campher zerfällt. Jod scheint sich in der Kälte mit Campher zu verbinden, beim Kochen mit Jod entweicht HJ und es werden hauptsächlich Cymol $C_{10}H_{14}$ und Carvakrol $C_{10}H_{13}.OH$ gebildet. Daneben entsteht „Camphin“ (= $C_{10}H_{20}$? Siedep.: 160—168°) (ARMSTRONG, EASKELL, *B.* 11, 151). Erhitzt man bis auf 250°, so treten Gase und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (hauptsächlich C_8H_{10}, C_9H_{12}, $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$) auf (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346). Bei wiederholtem Erhitzen mit Chlorjod auf 250° liefert der Campher schliefslich CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) und daneben CO, C_9H_{16} (Siedep.: 135—140°) (WEYL, *B.* 1, 96). Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Campher. Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entsteht Natriumcampher und Natriumborneol. $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}ONa + C_{10}H_{17}.ONa$ (BAUBIGNY, *Z.* 1866, 408; 1867, 71; 1868, 298, 481, 647). Leitet man CO_2 in das Gemenge der beiden Natriumverbindungen, so erhält man die Salze der Carbonsäuren $C_{10}H_{15}O.CO_2Na$ und $C_{10}H_{17}O.CO_2Na$. Beim Einleiten von Luft in das Gemenge entstehen Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und Harze (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 75). PCl_5 erzeugt mit Campher das Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. P_2O_5 zerlegt Campher fast glatt in Cymol $C_{10}H_{14}$ und Wasser. Auch mit P_2S_5 entsteht Cymol, aber daneben Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen, aufser Cymol, noch die homologen Kohlenwasserstoffe Benzol, C_6H_6, Toluol C_7H_8, Xylol C_8H_{10}, Pseudocuminol C_9H_{12}, Laurol $C_{11}H_{16}$ (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 129) und aufserdem Kresol $C_7H_7(OH)$ (ROMMIER, *Bl.* 12, 383), Sumpfgas (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 87) u. a. Körper. Beim Glühen von Campher mit Zinkstaub treten ebenfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} auf: Toluol, p-Xylol, wenig Benzol, Pseudocumol (?), Cymol (?), aber kein Laurol $C_{11}H_{16}$ (SCHRÖTTER, *B.* 13, 1621). Beim Erwärmen von Campher mit Vitriolöl entsteht Campherphoron $C_9H_{13}.OH$. Campher mit conc. Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt in Wasser und Cymol (ALEXEJEW, *Ж.* 12, 187). Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus Campher Borneol und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; erhitzt man bis auf 280°, so entstehen Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und ein bei 238—240° siedendes Oel $C_{15}H_{24}O$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 99); nach KACHLER entsteht bei längerem Kochen von Campher mit alkoholischem Kali blos Campholsäure. Letztere Säure wird auch erhalten, wenn man Campher über erhitzten Natronkalk leitet. Campher verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Säurechloride sind auf ihn ohne Wirkung. Verhalten von Campher gegen Aldehyd: CAZENEUVE, *Bl.* 36, 650. — Campher, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ und Uramidocamphoglykuronsäure über.

Rationale Formeln des Camphers. $CH_3.C\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_3H_7$ (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 931). — $\left.\begin{matrix}CH_2.CH_2.C(C_3H_7)\\CH_2.CH_2.CH\end{matrix}\right\rangle CO$ (KACHLER, *A.* 169, 205). —

$\left.\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CH\\CH_3.CH.CH_2.C(CH_3).CH\end{matrix}\right\rangle O$ (ARMSTRONG, *B.* 11, 1698).

Jodwasserstoffcampher $HJ.C_{10}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Kochen von Campher mit Jod und Destilliren des erhalten Produktes (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 936). — Sehr zerfliefsliche Krystalle.

Nitrat $2C_{10}H_{16}O.N_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Campher mit Salpetersäure

111*

(spec. Gew. = 1,37); verflüchtigt sich beim Destilliren mit der Salpetersäure (KACHLER, *A.* 159, 283). — Farbloses Oel. Zersetzt sich beim Destilliren für sich. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in Salpetersäure und Campher. Löst sich unzersetzt in starkem Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien wirken sogleich zersetzend ein, Pottaschelösung ist aber ohne Wirkung. Entwickelt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure salpetrige Dämpfe.

Fluorborcampher $BFl_3.C_{10}H_{16}O$. *Darstellung.* Durch direkte Vereinigung der Componenten (LANDOLPH, *J.* 1878, 640). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 70°. Sehr unbeständig. Entwickelt beim Erhitzen CO, C_2H_4, C_3H_6, C_6H_{10} (Siedep.: 80—90°), C_7H_{12} (Siedep.: 120—130°), Cymol $C_{10}H_{14}$ und polymere (?) Cymole (Siedep.: 310—320°).

Chloralhydratcampher $C_2HCl_3O.H_2O + C_{10}H_{16}O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben der Componenten (ZEIDLER, *J.* 1878, 645). — Flüssig; erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,2512. $[\alpha]_D = 33,45°$. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wird durch Wasser oder bei der Destillation in Campher und Chloralhydrat zerlegt.

Chloralkoholatcampher $C_2HCl_3O.C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?). Flüssig; erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. 1,1777. $[\alpha]_D = 36,9°$ (ZEIDLER).

Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Campher mit 1½ Thl. PCl_5 in der Kälte (SPITZER, *A.* 196, 262). Erwärmt sich das Gemenge, so tritt HCl aus, und man erhält chlorreichere Produkte, aber keinen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ (SPITZER, *M.* 1, 319; vrgl. PFAUNDLER, *A.* 115, 29). Unterwirft man in letzterem Falle das Produkt der Destillation, so geht Cymol $C_{10}H_{14}$ über (LUGININ, LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 260). Dasselbe Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht beim Chloriren von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 361). — Feine Nadeln (aus Alkohol); rhombische Krystalle (aus Aether oder $POCl_3$). Schmelzp.: 155—155,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Verliert im feuchten Zustande sehr leicht HCl. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, tritt HCl aus und es entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper (Campher?). Beim Schmelzen mit Natrium wird Camphen $C_{10}H_{16}$, neben wenig Cymol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?), gebildet. Aus Campherchlorid, Alkyljodüren und Natrium entstehen Homologe des Camphens; bei Anwendung von Jodäthyl z. B. Aethylcamphen $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Camphersäure und ein flüchtiges Oel $C_{24}H_{35}ClO_8$ (BALLO, *A.* 197, 336).

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Campher in eine concentrirte, wässrige Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, *A.* 146, 81). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°; zerlegt sich bei 200° unter Entwickelung von HCl. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen. Scheidet beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat AgCl aus. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Oxycampher über.

Campherbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung von Campher in $CHCl_3$ mit Brom (SWARTS, *J.* 1862, 462; LAURENT, *Berz. Jahrsb.* 21, 353). — Rothes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft äufserst schnell unter Entwickelung von Brom. Zerfällt beim Erhitzen für sich in HBr und

Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. *Darstellung.* Man übergiefst allmählich 13 Thle. Campher mit 12 Thln. Brom, erhitzt das Gemenge auf 130° und löst es dann in 12 Thln. Ligroïn. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn oder Alkohol umkrystallisirt (MAISCH, *J.* 1873, 499). Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erhitzen auf 200—220° noch Bromcampher liefert (GAULT, *J.* 1874, 538). — Man löst 30 Thle. Campher und 32 Thle. Brom in 18 Thln. Chloroform und destillirt dieses nach einigen Stunden ab. Der im Rückstand befindliche Bromcampher wird mit Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (KELLER, *J.* 1880, 726). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5], 14, 110). Schmelzp.: 76°. Siedep.: 274° (PERKIN, *A. Spl.* 4, 125). Riecht wie Campher. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = 139°$ (MONTGOLFIER). Sublimirt schwer bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CCl_4, Benzol. Spec. Gew. = 1,437—1,449 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Camphersäure und Bromnitrocampher. Mit Brom entsteht bei 120° α-Dibromcampher und mit überschüssigem Brom bei 125—130° β-Dibromcampher (ARMSTRONG, MATTHEWS, *B.* 11, 150). Giebt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 150—160° HBr, Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16} und Carvakrol $C_{10}H_{13}.OH$ (?) (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407). Bromcampher, in Toluol gelöst, wird von Natrium in Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ übergeführt; mit nascirendem Wasserstoff oder mit alkoholischem Kali behandelt, geht er in Campher über (SCHIFF; vrgl. SILVA, *Bl.* 23, 230). PCl_5 ist auf Bromcampher selbst bei 100° ohne Wirkung (R. SCHIFF, *B.* 14, 1378; KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205).

Additionsprodukte $6C_{10}H_{15}BrO.HBr$. Oel; erstarrt bei längerem Stehen zu

Schuppen (SWARTS, *J.* 1862, 463; *Z.* 1866, 628). — $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ (?). Krystallinische Masse (PERKIN, *A. Spl.* 4, 126). Ist flüssig und sehr unbeständig (SWARTS, *Z.* 1866, 628).

Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). 1. α-Dibromcampher. *Darstellung.* Man erhitzt Monobromcampher mit (1 Mol.) Brom 6—8 Stunden lang auf 120° und lässt den erhaltenen Syrup längere Zeit stehen. Es scheidet sich α-Dibromcampher ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER). — Rhombische Krystalle (aus Ligroïn) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig, zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn. Wird von Wasser bei 120° kaum angegriffen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Monobromcampher (R. SCHIFF, *B.* 14, 1379). Wird, in alkoholisch-ätherischer Lösung, von Natriumamalgam in Monobromcampher und endlich in Campher zurück verwandelt. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen; beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen conc. und rauchender Salpetersäure entsteht ein brom- und stickstoffhaltiges Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. PCl_5 wirkt auf α-Dibromcampher nicht ein. Mit Natrium und CO_2 wird Camphocarbonsäure gebildet.

2. β-Dibromcampher. *Bildung.* Beim Erhitzen von Monobromcampher oder α-Dibromcampher mit überschüssigem Brom auf 120—125° (K., S.). — *Darstellung.* Man erhitzt in Röhren von 75—80 cm Länge und 15—17 mm innerem Durchmesser ein Gemenge von 11 g Bromcampher und 15 g Brom 10—12 Stunden lang auf 125—130°. Der Röhreninhalt wird mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt und der gefällte Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER). — Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 115°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Essigäther und Ligroïn, leichter in Aether. Wird von PCl_5 nicht angegriffen, auch nicht von Wasser bei 130°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali KBr und ein Oel aber keinen Bromcampher. Mit Natrium und CO_2 entstehen Harze, aber keine Camphocarbonsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrocampher. Mit Natriumamalgam werden Campher und wenig Oxycampher gebildet.

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$. *Bildung.* Durch Behandeln von Natriumcampher mit Jod oder mit Jodcyan (HALLER, *J.* 1878, 643). — Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 43—44°. Zersetzt sich gegen 150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrocampher $C_{10}H_{14}NO_3 = C_{10}H_{15}(NO_2)O$. *Darstellung.* Beim Vermischen von Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben, in ätherischer Lösung, mit Zink und Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1403). — Bröcklige Substanz. Schmelzp.: 83°. Phenolartig; löst sich sehr leicht in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid granatroth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure Camphersäure. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserdampfstrome in Camphersäure, resp. deren Anhydrid und NH_3. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von Natriumamalgam zu Amidocampher reducirt.

Bromnitrocampher $C_{10}E_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$. *Darstellung.* Entsteht, neben Camphersäure, beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1402). — Krystalle. Schmelzp.: 104—105°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl Brom und salpetrige Dämpfe. Wird von Reduktionsmitteln, auch durch alkoholische Kalilauge, zunächst in Nitrocampher übergeführt.

Dibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3 = C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von β-Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 218). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—126°.

Amidocampher $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}(NH_2)O$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer Lösung von Nitrocampher in Kalilauge mit Natriumamalgam (R. SCHIFF). — Wachsartig. Riecht durchdringend. Siedet unzersetzt bei 246,4°. Starke Base. Bläut Lackmus. Entwickelt mit $CHCl_3$ und alkoholischem Kali Geruch nach Carbylaminen. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze ganz wie Hydroxylamin. Liefert mit salpetriger Säure Oxycampher. Zersetzt sich langsam unter Entbindung von NH_3. Beim Destilliren des salzsauren Salzes mit Wasser entstehen die Körper $C_{20}H_{31}NO_2$ und $C_{10}H_{15}N$. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Camphimid $C_{10}H_{15}N$. *Darstellung.* Man destillirt salzsauren Amidocampher mit Wasser, so lange noch gelbe Nadeln von Dicamphorilimid übergehen. Aus dem Rückstand scheidet Kalilauge Champhimid ab (R. SCHIFF, *B.* 13, 1406). — Fest. Riecht coniinartig; giebt mit HNO_2 Diazocampher. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dicamphorilimid $C_{20}H_{31}NO_2$. *Darstellung.* Siehe Camphimid. — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Säuren.

Cyancampher $C_{10}H_{15}(CN)O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Cyangas in frisch bereiteten Natriumcampher (HALLER, *J.* 1878, 644). — Grofse, rechtwinkelige, zugespitzte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. Siedet unter Zersetzung bei 256°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge. Lässt sich der Natronlösung durch Aether entziehen. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$.

Bromcyancampher $C_{10}H_{14}Br(CN)O$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Cyancampher in CS_2 mit Brom (HALLER, *J.* 1878, 644). — Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Camphimid mit KNO_2 bei 0° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1375). — Grofse, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Amidocampher reducirt. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Dehydrocampher.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazocampher auf 140° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1376). $C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Riecht wie Campher. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. PCl_5 wirkt in der Wärme ein, ohne HCl zu entwickeln.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}(OH)O$. 1. Aus Chlorcampher. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80° (WHEELER, *A.* 146, 83). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach Campher Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2. Aus β-Dibromcampher. *Darstellung.* Man übergiefst 15 g β-Dibromcampher mit Alkohol (von 45 %) und etwas Aether, giebt 120 g 2-procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht. Dann giebt man wieder 120 g Natriumamalgam hinzu, kocht 6 Stunden lang und verdunstet hierauf im Wasserbade. Den Rückstand übersättigt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird destillirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 216). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Siedep.: 258—260°. Riecht terpentinölartig. Verbindet sich mit Alkalien und Baryt.

3. Aus Amidocampher. *Bildung.* Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Amidocampher (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

4. Aus Camphen $(C_{10}H_{16})_x$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Camphen (aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ dargestellt) mit Chromsäuregemisch (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 59—61°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkokol; löslich in kochendem Barytwasser.

5. Campherol — s. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ S. 1614.

6. Oxyisocampher aus Borneol. *Bildung.* Das Acetat entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Borneolacetat in 4 Thln. Eisessig mit einer Lösung von (4 Mol.) CrO_3 in (4 Thln.) Eisessig (SCHRÖTTER, *M.* 2, 226). Das Acetat wird mit Kalilauge verseift. — Gelbliche, krystallinische Masse. Riecht vanilleähnlich. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 248—249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Camphonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O.C_2H_3O_2$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 273,5° (cor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylcampher $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Natriumcampher mit Aethyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1866, 409). — Flüssig. Siedep.: 226—229° (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 298). Spec. Gew. = 0,946 bei 22°. Rechtsdrehend. Riecht nach Campher. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Wird von Essigsäureanhydrid bei 230° nicht angegriffen.

Isoamylcampher $C_{15}H_{26}O = C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$. *Darstellung.* Aus Natriumcampher und Isoamyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 277,5° (cor.) bei 736 mm.

Thiocampher $C_{10}H_{16}S$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Schwefelammonium auf 130° (SCHLEBUSCH, *B.* 3, 593). — Dem Salmiak ähnliche Krystalle (aus Alkohol). Destillirt zum Theil unzersetzt gegen 220°.

2. **Linkscampher.** *Vorkommen.* Neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$, im ätherischen Oele der Matricaria Parthenium *L.*, dargestellt durch Destillation der kurz vor der Blüthezeit gesammelten Blätter mit Wasser (CHAUTARD, *J.* 1863, 555). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Camphen (aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet) mit Chromsäuregemisch (RIBAN, *Bl.* 24, 19). Linksborneol giebt bei der Oxydation nur gewöhnlichen, rechtsdrehenden Campher (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 29). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen

Campher, schmilzt wie dieser bei 172° (cor.) (RIBAN), bei 175° (CHAUTARD), Siedep.: 204°; spec. Gew. = 0,9853 bei 18° (CH.). Dreht ebensoviel nach links wie der gewöhnliche Campher nach rechts. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure linksdrehende Camphersäure.

3. **Inaktiver Campher.** *Bildung.* Bei der Oxydation von inaktivem Camphen $C_{10}H_{16}$ mit CrO_3 (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, giebt aber bei der Oxydation eine Camphersäure, die bei 202° schmilzt.

4. **Alantol.** *Vorkommen.* In der Alantwurzel (von Inula Helenium) (KALLEN, *B.* 6, 1508). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Wasser destillirt und die übergehende Masse abgepresst. Hierbei bleibt Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ zurück, während das flüssige Alantol sich ins Papier zieht und durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen werden kann (KALLEN, *B.* 9, 154). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Giebt mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation mit CrO_3 Teraphtalsäure liefert.

5. **Eucalyptol.** *Vorkommen.* Im Eucalyptusöl (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1430; vgl. CLOËZ, *A.* 154, 372). — Siedep.: 216—218°. Unlöslich in Kalilauge. Liefert beim Behandeln mit Schwefelphosphor Cymol.

6. **Kamillenöl.** Wird durch Destillation der Blüthen von Matricaria chamomilla *L.* mit Wasser gewonnen. Es ist dunkelblau und enthält, neben einem Terpen, ein bei 150 bis 165° siedendes, farbloses Oel $C_{10}H_{16}O$ und einem azurblauen, flüssigen Körper $(C_{10}H_{16}O)x$, der bei 270—300° siedet (KACHLER, *B.* 4, 36; vgl. BORNTRÄGER, *A.* 49, 243; BIZIO, *J.* 1861, 681). Der blaue Körper liefert mit Kalium ein bei 250—255° siedendes Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (K.).

Bei der Destillation des Galbanumharzes wird ein blaues Oel erhalten, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Es besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 240—250°) und einem dunkelblauen Oele $(C_{10}H_{16}O)x$, das bei 281° siedet (KACHLER, *B.* 4, 39; vgl. MÖSSMER, *A.* 119, 257). Dieses blaue Oel giebt mit Kalium und mit P_2O_5 dieselben Produkte wie Kamillenöl.

Das Wermuthöl, aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium *L.* dargestellt, gleicht ganz dem Kamillenöl. Es enthält ein unter 160° siedendes Terpen, Absinthol $C_{10}H_{16}O$ und ein bei 270—300° siedendes Oel, das sich ganz wie der blaue Körper aus Kamillenöl verhält (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 290). — Absinthol ist flüssig, siedet bei 195° (B., K.), 204° (LEBLANC, *Gm.* 7, 326). Mit Salpetersäure liefert es keine Camphersäure, aber beim Behandeln mit Schwefelphosphor entsteht daraus Cymol.

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen gleicht ebenfalls dem Kamillenöl. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), ein farbloses Oel (Siedep.: 190—200°) und ein bei 265—270° siedendes dunkelblaues Oel (MÜLLER, *J.* 1853, 514).

7. Das Oel von **Mentha pulegium** *L.* (Polei) hält ein bei 182—188° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$; spec. Gew. = 0,9255 (KANE, *A.* 32, 286).

8. **Myristicol.** *Vorkommen.* Im Muskatnussöl (WRIGHT, *B.* 6, 147). — Myristicol siedet bei 212—218°. Geht durch Erhitzen in isomere (polymere?) Oele und dann in ein polymeres Harz über. Wird von Schwefelphosphor in Wasser und Cymol zerlegt. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das sich durch anhaltendes Kochen in HCl und Cymol spaltet.

9. Oel von **Pulegium micranthum** *Cl.* Wird durch Destillation der in den Steppen des südlichen Russlands wachsenden Pflanze erhalten. Enthält einen flüssigen Körper $C_{10}H_{16}O$, der bei 227° siedet; spec. Gew. = 0,932 bei 17° (BUTLEROW, *J.* 1854, 594). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Verschluckt Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung zu bilden. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch Essigsäure. Auf schmelzendes Kali getropft, erzeugt es Essig- und Valeriansäure. Mit Chlorkalk bildet es Chloroform.

10. **Tanacetylhydrür** $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* Im Rainfarrenöl (s. S. 1762) (BRUYLANTS, *B.* 11, 450). — *Darstellung.* Man schüttelt 1 Vol. Rainfarrenöl mit dem gleichen Volumen einer conc. Lösung von $NaHSO_3$ und dem doppelten Volumen Alkohol. Es scheiden sich Krystalle eines Doppelsulfites aus, die man abfiltrirt; das Filtrat giebt auf Zusatz von 2 Vol. Aether noch mehr dieser Krystalle, die man durch Säuren oder Alkalien zerlegt. — Oel; bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 0,918 bei 4°. Wird von CrO_3 zu Essig- und Propionsäure, von HNO_3 zu Camphersäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ über. Giebt beim Behandeln mit Jod, P_2O_5 oder Schwefelphosphor Cymol. Mit PCl_5 entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol.

— $C_{10}H_{15}NaSO_3$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird durch Wasser und auch durch verdünnten Alkohol in $NaHSO_3$ und Tanacetylhydrür zerlegt.

Mit Campher $C_{10}H_{16}O$ sind ferner isomer das Produkt aus Anethol und Salpetersäure (S. 1297), Caryophyllin und Urson (s. indifferente Stoffe).

2. Campherarten $C_{15}H_{26}O$.

1. **Cederncampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cedren $C_{15}H_{24}$, im Cedernöl enthalten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erhalten wird (WALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). Bei der Destillation des Oels geht zunächst Cedren über. — Glänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 282°. Dampfdichte = 8,4 (ber. = 7,7). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und Cedren.

2. **Cubebencampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cubeben $C_{15}H_{24}$, in Cubebenöl enthalten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit Wasser erhalten wird (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 294; WINCKLER, *A.* 8, 203). Frische Cubeben enthalten keinen Cubebencampher (SCHMIDT, *Z.* 1870, 190). — Rhombische Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 68,7—70° (W.); 65° (S.); 67° (Schaer, WYSS, *J.* 1875, 491). Siedep.: 148° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn. Linksdrehend. Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (SCHMIDT, *B.* 10, 189).

3. **Patchoulicampher.** *Vorkommen.* Ist, neben einem Oele, im Patchouliöle enthalten, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) gewonnen wird (GAL., *Z.* 1869, 220; MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 414). — Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 54—55° (G.); 59° (M.); Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,051 bei 4,5° (G.). Linksdrehend: in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -124,5° + 21.e$ (wo e die Menge des Lösungsmittels in 1 ccm Lösung bedeutet) (M.). Zerfällt sehr leicht, schon beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder beim Uebergiefsen mit Essigsäureanhydrid, in Wasser und Patchoulen $C_{15}H_{24}$.

CCXXIII. Terpene $(C_{10}H_{16})x$.

Diese im Pflanzenreiche sehr verbreiten Kohlenwasserstoffe können, ebenso wie die Campherarten, als Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Das Terpentinöl und viele seiner Isomere gehen durch Oxydation, schon beim Erhitzen mit Jod, in Cymol $C_{10}H_{14}$ über, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern viele Terpene p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Eigenthümlich für die Terpene ist ihre Fähigkeit, sich direkt mit Haloïdsäuren (mit 1—2 Mol. HCl u. s. w.) zu verbinden. Auch mit Wasser verbinden sie sich direkt. Mit reinem Wasser in Berührung gehen die Terpene nur sehr langsam in Hydrate über: rascher erfolgt die Vereinigung, wenn man dem Gemenge Alkohol und etwas Salpetersäure zusetzt. Eine fernere Eigenthümlichkeit der Terpene ist die grofse Leichtigkeit, mit der sie sich polymerisiren. Dies geschieht schon beim Erhitzen der Terpene für sich in zugeschmolzenen Röhren, rascher aber beim Schütteln mit Vitriolöl. Noch wirksamer ist Fluorbor; 1 Thl. Fluorbor vermag sofort 160 Thle. Terpentinöl, unter starker Erhitzung, in über 300° siedende polymere Modifikationen umzuwandeln (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 41). Viel langsamer wirken Chlorzink, $CaCl_2$, organische Säuren u. s. w. Wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, kommen den polymeren Modifikationen die Formeln $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ zu. Die polymeren Terpene $C_{15}H_{24}$ sieden meist bei 250—260°, die Terpene $C_{20}H_{32}$ bei etwa 315°. Neben der polymeren Umwandlung erfolgt aber meist nebenbei auch eine molekulare Umwandlung; so erhält man beim Schütteln von Terpentinöl (Siedep.: 160°) mit Schwefelsäure das isomere feste Camphen. Auch bei ihrer Vereinigung mit Haloïdsäuren wandeln sich Terpene in isomere Formen um. Zerlegt man nämlich diese Verbindungen in vorsichtiger Weise, etwa durch mäfsiges Erhitzen mit Seife oder mit Natriumbenzoat, so scheidet sich — wenigstens aus allen festen Hydrochloriden $C_{10}H_{16}.HCl$ — ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Camphen genannt, aus. Dieses Camphen verbindet sich, nach Art der Terpene, mit HCl; aus dieser Verbindung mit Seife u. s. w. abgeschieden, wird es aber mit allen ursprünglichen Eigenschaften wieder erhalten. Ein Zerfallen der Terpene in isomere Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Nur Kautschuk und Guttapercha, zwei mit den Terpenen verwandte Körper, liefern bei der trocknen Destillation Isopren C_5H_8. Chlor und Brom wirken auf Terpene substituirend

oder wasserstoffentziehend. Trägt man eine am Platinöhr befindliche Perle von $SbCl_3$ in ein Reagenzglas ein, auf dessen Boden eine Spur Terpentinöl (Citronen-, Bergamott-, Rosmarinöl) ausgegossen ist, so färbt sich die Perle gelb und dann roth. (Empfindliche und charakteristische Reaktion, welche die Camphene nicht zeigen) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 38).

Terpene finden sich in den verschiedensten Pflanzenarten, am meisten in verschiedenen Coniferen, namentlich in den Gattungen Pinus, Picea, Abies. Das flüchtige Oel aus diesen Bäumen besteht ausschliefslich aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$. Dieselbe Zusammensetzung haben die ätherischen Oele, welche durch Destillation der Früchte vieler Citrusarten mit Wasser erhalten werden. In einer Reihe anderer Oele kommen Terpen gemengt mit andern, namentlich mit sauerstoffhaltigen, Körpern vor.

Constitution der Terpene. Mit Rücksicht auf den leichten Uebergang der Terpene in Cymol giebt KEKULÉ (*B.* 6, 439) dem Terpentinöl die Formel $CH_3.C\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle CH.C_3H_7$. — TILDEN (*B.* 11, 152) giebt für α-Terpene die Formel $C_3H_7.CH:CH.CH:C(CH_3).CH:CH_2$. — ARMSTRONG (*B.* 11, 1698):

$$CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2 & -CH.CH\\ & \diagup \quad \diagup\!\!\diagup \\ CH_2.C(CH_3) & \left\langle CH\right.\end{matrix}\right.$$

— Für die optisch aktiven Terpene hält FLAWITZKY (*Ж.* 10, 316) die Formeln $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH:CH.C \vdots C.CH_3$ und $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH:CH.CH:C:CH_2$ für zulässig; die inaktiven Terpene betrachtet er als $(CH_3)_2.C:C(CH_3).CH_2.CH_2.C \vdots C.CH_3$ und $(CH_3)_2.C:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C:CH_2$. — Die Molekularrefraktion von linksdrehendem (französischem) Terpentinöl (gef. = 71,7), Carven (aus Kümmelöl) (= 71,9) und Thymen (aus Thymianöl) (= 71,4) beweist, dass in diesen Terpenen nur eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorkommt; im Terpen aus Citronenöl (Molekularrefraktion = 73,6) sind aber zwei doppelte Bindungen vorhanden (KANNONIKOW, *Ж.* 13, 274).

TILDEN (*B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979) unterscheidet zwei Reihen von Terpenen $C_{10}H_{16}$: die einen sieden bei 156°, liefern Terpinhydrate, geben mit NOCl bei 129° schmelzende Nitrosoderivate und mit HCl nur $C_{10}H_{16}.HCl$; die andern sieden bei 176° und verbinden sich mit Salzsäure zu $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefern kein Terpinhydrat und geben mit NOCl ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat. — GLADSTONE (*J.* 1872, 814) unterscheidet Terpene $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ und Diterpene. Die Terpene sieden bei 160—176°; spec. Gew. = 0,846—0,880; verbinden sich mit HCl zu $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$. — Die Sesquiterpene sieden bei 249—260°; spec. Gew. = 0,904—0,927; sind in Alkohol wenig löslich und bilden mit HCl nur wenig einer Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$. — Die Diterpene $C_{20}H_{32}$ sieden bei 315°; sie sind sehr zähe; spec. Gew. = 0,939; unlöslich in Alkohol; verbinden sich kaum mit HCl.

Terpentinöl (Terebenten). Das Terpentinöl wird durch Destillation von Terpentin mit Wasser gewonnen. Hierbei verflüchtigt sich das Terebenten, während Harz (Colophonium) zurück bleibt. Je nach der Abstammung unterscheidet man verschiedene Sorten Terpentinöl, die sich besonders durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden.

Deutsches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Pinus sylvestris *L.*, P. abies *L.*, P. nigra *Link*, P. rotundata *Link* gewonnen.

Englisches (richtiger amerikanisches) Terpentinöl wird (in Nord-Amerika) aus Pinus taeda *L.* und aus P. australis *Mich.*. dargestellt. Es ist rechtsdrehend. — Das schottische Terpentinöl (aus Fichten bereitet) besteht zu $^1/_3$ aus einem rechtsdrehenden (+18,48°) Terpen (Siedep.: 156—159°) und zu $^2/_3$ aus einem linksdrehenden (—4°) Terpen (Siedep.: 171°) (TILDEN, *B.* 11, 151).

Französisches Terpentinöl wird (in Bordeaux) aus Pinus maritima bereitet. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D$ = —43,4°. Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0—20° = 0,00096; — Refraktionscoëfficient n_A = 1,464 496 — 0,0006. T; Molekularrefraktion = 71,67 (KANNONIKOW, Dissertation, Kasan 1880, 101).

Russisches Terpentinöl wird aus P. sylvestris und P. Ledebourii dargestellt. Es besteht zum gröfseren Theil aus einem + Terpen, das bei 171—171,5° siedet, ein spec. Gew. = 0,86529 bei 15° hat und ein Drehungsvermögen = + 17° besitzt. Daneben ist ein — Terpen darin enthalten vom Siedep.: 157°, mit dem Drehungsvermögen + 23° und aufserdem Cymol (TILDEN, *J.* 1878, 389). — Nach FLAWITZKY (*Ж.* 10, 307) enthält das russische Terpentinöl (aus P. sylvestris) ein bei 156° siedendes Terpen vom spec. Gew. = 0,8746 bei 0; 0,8621 bei 16°; 0,8547 bei 21,5°. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D$ = + 40,29°. Es liefert mit Salzsäure eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, die bei 127° schmilzt und bei 204° siedet. Beim Stehen mit Alkohol und verd. Salpetersäure giebt es krystallisirtes Terpinhydrat.

Schwedisches Terpentinöl, aus Pinus sylvestris dargestellt, hat die gleiche Zu-

sammensetzung wie das russische. Es enthält ein + Terpen („Australen"), das bei 156,5 bis 157,5° siedet; spec. Gew. = 0,8631 bei 16°; Drehungsvermögen = + 36,3°. Daneben ist ein bei 173—175° siedendes, rechtsdrehendes ([α]D = + 19,5°) Terpen (Sylvestren), spec. Gew. = 0,8612 bei 16°, darin enthalten (ATTERBERG, *B.* 10, 1203).

Venetianisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Larix europaea *Dec.* abgeschieden. — *Darstellung.* Um reines Terebenten darzustellen, wäscht man das käufliche, meist säurehaltige (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) Oel mit Soda und unterwirft es dann einer fraktionnirten Destillation, unter gewöhnlichem Druck (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 12).

Das Terebenten (aus französischem Terpentinöl) siedet bei 156°; spec. Gew. bei t° = 0,8767 — 0,000 082 13. t — 0,000 000 10. t² (RIBAN). Linksdrehend; [α]D = — 40,3°. FLAWITZKY beobachtete an einem französischen Terpentinöl den Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°, = 0,8587 bei 20°; [α]D = — 43,4°. Bei 2stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° wandelt es sich in Isoterebenten um. Terpentinöl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren (SCHULTZ, *B.* 10, 114). — Terpentinöl absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verharzt zum Theil; gleichzeitig entstehen Säuren. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt rascher an der Sonne, als im Dunkeln (HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Am raschesten absorbiren russisches und schwedisches Terpentinöl Sauerstoff (KINGZETT, *Soc.* 38, 51). Nach SCHÖNBEIN (*J.* 1851, 298) vermag Terpentinöl, das mit Luft in Berührung war, Indigo zu entfärben, Jod aus KJ abzuscheiden, Guajaktinktur zu bläuen, aus Bleiessiglösung PbO, abzuscheiden (SCHÖNBEIN, *J.* 1853, 55, 57), lauter Reaktionen, welche auch dem Ozon zukommen. Die Gegenwart von Ozon im sauerstoffhaltigen Terpentinöl ist aber nicht direkt nachgewiesen (BERTHELOT, *J.* 1859, 59; HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Nach PAPASOGLI (*J.* 1876, 400) wird der Sauerstoff, beim Absorbiren durch Terpentinöl, nicht ozonisirt; gleichzeitig mit dem Sauerstoff wird auch der Stickstoff der Luft absorbirt. Wie KINGZETT (*J.* 1876, 402) gefunden hat, bilden sich bei der Oxydation von Terpentinöl durch Luft Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Das sauerstoffhaltige Terpentinöl verliert seine oxydirenden Eigenschaften durch Kochen. Bringt man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff an die Sonne, so entsteht ein krystallisirtes Oxydationsprodukt $C_{10}H_{16}O.H_2O$. Digerirt man Terpentinöl mit Bleiglätte, an der Luft, so entsteht Terebentinsäure $C_9H_{14}O_5$. Bleibt sauerstoffhaltiges Terpentinöl längere Zeit stehen, so scheidet sich ein Harz aus, das beim Destilliren mit Schwefelsäure ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}O_5$ (?) übergehen lässt, während aus dem Rückstande eine krystallisirte, farblose Säure $C_{20}H_{30}O_7$ ausgezogen werden kann (KUBERTH, *J.* 1854, 589). Sauerstoffhaltiges Terpentinöl, längere Zeit mit Natrium in Berührung, scheidet ein Salz ab, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure eine Säure abgeschieden werden kann, die aus Wasser in langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst (PAPASOGLI, *J.* 1876, 400). Unterwirft man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und wässriger Schwefelsäure der Elektrolyse, so entstehen Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Calciumsalz liefert; das Calciumsalz der anderen Säure ist in Alkohol leicht löslich. Die erstere Säure liefert ein Bleisalz $Pb.C_{12}H_{22}SO_4$. das aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt (RENARD, *J.* 1880, 448). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf Terpentinöl ein; mit rauchender Salpetersäure, oder noch besser mit Salpeterschwefelsäure übergossen, entzündet sich das Terpentinöl. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und erzeugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, die Säuren $C_8H_4O_2$ und $C_5H_6O_2$ (ROSER, *B.* 15, 293), Oxalsäure, p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$, Terephtalsäure $C_8H_6O_4$, Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terechrysinsäure $C_6H_8O_5$ und Nitrobenzol. Mit CrO_2Cl_2 in Berührung, entzündet sich Terpentinöl. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ und etwas Terephtalsäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 74). Terpentinöl verbindet sich direkt mit (2 Mol.) unterchloriger Säure. Beim Destilliren von Terpentinöl mit Chlorkalk wird Chloroform gebildet (CHAUTARD, *J.* 1851, 501). Chlor in Terpentinöl geleitet, erzeugt eine klebrige Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_4$ (spec. Gew. = 1,360 bei 15°) (DEVILLE, *A.* 37, 190). Terpentinöl absorbirt bei — 15° 2 Atome Chlor, ohne HCl zu entwickeln. Beim Destilliren zerfällt die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ in Cymol und HCl. Zinkstaub wirkt bei 100° heftig auf die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ ein und liefert HCl, Cymol und Diterebenten (NAUDIN, *Bl.* 37, 111). Bei anhaltendem Erhitzen von Terpentinöl mit Chlorjod zuletzt auf 300°. entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Bei der Einwirkung von Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 628) und beim Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437) wird Terpentinöl in Cymol übergeführt. Mit überschüssigem Brom liefert Terpentinöl das Derivat $C_{10}H_{12}Br_4$ (DEVILLE). Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230—250° so wird nur wenig Cymol gebildet, dafür treten aber auf: m-Xylol, wenig p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 189—193°) und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$.

d. h. also dieselben Zersetzungsprodukte, welche auch beim Erhitzen von Campher mit $ZnCl_2$ erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen alle diese Körper durch Zersetzung des vorher gebildeten Cymols (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219; vgl. ARMSTRONG, *B.* 12, 1757). Beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300° liefert Terpentinöl den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 160°) (BAEYER, *A.* 155, 276). Liefert beim Erhitzen mit HJ: $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°), $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 170—175°), $C_{10}H_{22}$ (Siedep.: 155—162°) und C_6H_{12} (Siedep.: 40°) (BERTHELOT, *J.* 1869, 332). Terpentinöl, mit Vitriolöl geschüttelt, wandelt sich in Camphen und Terpilen um; daneben entstehen Cymol, Colophen und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Erhitzt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 80°, so entsteht nur Terpilen (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Aethylsulfat auf 120° wird Cymol erzeugt, wie es scheint, unter vorheriger Bildung eines Additionsproduktes von Cymol an Aethylsulfat $C_{10}H_{14}.(C_2H_5)_2SO_4$, das bei weiterem Erhitzen Cymol abgiebt (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). — Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher ganz allgemein zur Darstellung von Lacken und Firnissen; man benutzt es als Verdünnungsmittel in der Malerei. In der Medicin wird es als äußerliches und innerliches Mittel verwendet; man gebraucht es auch als Desinfektionsmittel, weil es Fäulniss und Gährungen hemmt.

Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16}(H_2O)_2 + H_2O$. *Bildung.* Bildet sich, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; rascher erfolgt die Bildung, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure stehen lässt (WIGGERS, *A.* 57, 247). Beim Stehen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit wässrigem Alkohol (FLAWITZKY, *B.* 13, 2358). — *Darstellung.* Man lässt, anfangs unter häufigem Umschütteln, ein Gemisch von 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25—1,3) und 1 Thl. Alkohol (von 80%) stehen (WIGGERS). — 4 Liter Terpentinöl, 3 Liter Alkohol (von 85%) und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure bleiben 1—1½ Monat stehen (DEVILLE, *A.* 71, 348). — Man lässt zunächst 2 Tage lang ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), 1 Vol. Holzgeist und 2½ Vol. Terpentinöl im Kolben stehen, dann gieſst man es in eine Schale und versetzt es, alle 2 Tage, mit kleinen Mengen Holzgeist (TILDEN, *J.* 1878, 638). — Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Terpinhydrat hängt ab von der Natur des Terpentinöls. Amerikanisches und französisches Terpentinöl liefern leicht Terpin; die Terpene vom Siedep.: 176° aber keines. — Große, monokline Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 52, 391). Schmilzt unter 100° (LIST, *A.* 67, 365). Löst sich in 200 Thln. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 268); 100 Thle. Alkohol von 85% lösen bei 10° 14,49 Thle. (DEVILLE). Verliert beim Stehen über Schwefelsäure $2H_2O$ und hinterlässt wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$, das bei 103° schmilzt und bei 250° siedet (DEVILLE). Das wasserfreie Terpin zieht sehr begierig Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Beim Behandeln mit P_2O_5 liefert das Terpin Tereben und Colophen. Von verdünnter Salpetersäure wird Terpin zu Terebinsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt; mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Terpin liefert beim Behandeln mit Salzsäuregas oder mit PCl_5 $C_{10}H_{16}.2HCl$ und ebenso beim Behandeln mit HBr oder mit PBr_3: $C_{10}H_{16}.2HBr$. Destillirt man Terpin mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, so bildet sich Terpinol $C_{20}H_{32}.H_2O$. Beim Erwärmen von wasserfreiem Terpin $C_{10}H_{16}(H_2O)_2$ mit Brom auf 50° entsteht ein Gemenge der Bromide $C_{10}H_{16}Br_2$ (OPPENHEIM, *B.* 5, 95) und $C_{10}H_{15}Br_3$. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ zerfällt leicht (durch Behandeln mit Anilin oder durch Destillation) in Cymol (BARBIER, *Bl.* 17, 17). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ Terephtalsäure (OPPENHEIM, *B.* 5, 627). Beim Ueberleiten von Terpin über Natronkalk bei 400° soll eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (?) entstehen. Von Eisessig wird Terpinhydrat in $C_{10}H_{16}$ und Wasser zerlegt; mit Essigsäureanhydrid entsteht aber ein Terpinacetat.

Terpinacetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Terpin $C_{10}H_{16}(H_2O)_2$ mit Essigsäureanhydrid auf 140° (OPPENHEIM, *A.* 129, 157). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Siedep.: 140—150° bei 20 mm. Riecht nach Orangen. Wird von Wasser in Essigsäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zerlegt.

Basilicumcampher $C_{10}H_{16}.3H_2O$. *Darstellung.* Durch Destillation des Basilicumkrautes (Ocymum basilicum *L.*) mit Wasser (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 12, 237; DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 75). — Vierseitige Pyramiden. Löslich in 6 Thln. Aether; löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure.

Terpinol $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{16})_2.H_2O$. *Bildung.* Nach WIGGERS (*A.* 57, 252) entsteht beim Erwärmen von Terpin mit Jodwasserstoffsäure Terpinol; derselbe Körper entsteht viel leichter beim Destilliren von Terpin mit ganz verdünnter Schwefelsäure, und auch organische Säuren veranlassen die gleiche Reaktion, obwohl langsamer (LIST, *A.* 67, 367). Endlich wird Terpinol auch erhalten beim Destilliren von Terpentinöldihydro-

chlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Wasser oder Alkohol (LIST). — Flüssig. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,852 (L.). Riecht nach Hyacinthen. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. Verbindet sich mit Salzsäure zu krystallisirtem Terpentinöldihydrochlorid.

Das ätherische **Oel** aus den Blättern von **Onodaphne californica** besteht aus Umbellol $C_8H_{12}O$ und einem bei 167—168° siedendem Oele $C_{20}H_{34}O$ (STILLMANN, *B.* 13, 630). Dieses Oel riecht aromatisch und wird von Natrium schwer angegriffen. Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0.

Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$. Nach TILDEN (*J.* 1878, 638; *B.* 12, 848) entsteht beim Destilliren von Terpin mit Salzsäure kein Terpinol $C_{20}H_{34}O$, sondern das Hydrat $C_{10}H_{18}O$, welches bei 205—215° siedet. Dasselbe liefert mit HCl die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 48°) und geht beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder in Terpin über. Mit Natrium bildet es den Körper $C_{10}H_{17}.ONa$, welcher von Wasser in Natron und Terpinhydrat zersetzt wird. Dasselbe Hydrat $C_{10}H_{18}O$ entsteht, neben Terpinylen $C_{10}H_{16}$, beim Kochen des krystallisirten Terpendihydrochlorides $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 48°) mit Wasser (TILDEN, *B.* 12, 1132). FLAWITZKY (*Ж.* 11, 133) fand, dass das rohe Terpinol (durch Kochen von Terpin mit verd. Schwefelsäure bereitet) bei 180° kocht und aus einem Gemenge von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$ besteht (Dampfdichte des Gemenges gef. = 4,94; ber. = 4,88).

Das Hydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ lässt sich darstellen durch zwölftägiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Thl. (französischem) Terpentinöl, $1^1/_2$ Thl. Alkohol (von 90%) und $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) und Fraktioniren des Produktes (FLAWITZKY, *B.* 12, 2354). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 211,5—214,5° (cor. = 217,7—220°); spec. Gew. = 0,9339 bei 0°; = 0,9201 bei 18°. $[\alpha]_D = -56,2°$. Refraktionscoëfficient bei T°: $n_A = 1,465\,309 - 0,000\,254$ T; Molekularrefraktion = 77,15° (KANNONIKOW, Dissertation, Kasan 1880, S. 99). Die berechnete Molekularrefraktion (10. 4,86 + 18. 1,29 + 2,9) = 74,5 ist um 2,6 kleiner, und im Terpenhydrat daher eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vohanden. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol von 90%, $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64). Liefert mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° zerfällt es zum Theil in Wasser und Links-Isoterpen (Siedep.: 175°), zum Theil bildet es ein oberhalb 200° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$.

Ein flüssiges Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ ist auch schon früher beobachtet geworden, gelegentlich der Darstellung von Terpin aus Terpentinöl, Alkohol und HNO_3: DEVILLE, *A.* 71, 351; BERTHELOT, *J.* 1855, 648.

Bei der Elektrolyse eines Gemenges von 80 ccm Alkohol, 25 ccm Terpentinöl und 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, das bei 210—214° siedet; spec. Gew. = 0,9511 bei 10° (RENARD, *J.* 1880, 448). Es absorbirt keinen Sauerstoff und verbindet sich (selbst bei 140°) nicht mit Salzsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Cumidinsäure oxydirt. Mit Brom liefert es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ (?), aus dem durch Glühen mit Zinkstaub Cymol entsteht.

Das Hydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ ist isomer mit Borneocampher. Die mit dem Borneol isomeren flüssigen Körper (Cajeputöl u. s. w.) verhalten sich theilweise ebenso wie das Terpenhydrat und sind wahrscheinlich diesem an die Seite zu stellen.

Terpenoxydhydrat $C_{10}H_{16}O.H_2O$. *Darstellung.* Man bringt Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff und setzt das Gemenge dem Lichte aus (SOBRERO, *A.* 80, 10?). — Lange Prismen (aus siedendem Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser.

Terpendioxydhydrat (?) $C_{10}H_{16}O_2.H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Luft in ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser (KINGZETT, *Soc.* 38, 52). — Bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine klebrige Masse zurück. Liefert bei der Destillation ein Oel und eine krystallinische Masse.

Terpenhydrochlorid („künstlicher Campher") $C_{10}H_{17}Cl = C_{10}H_{16}.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in (französisches oder amerikanisches) Terpentinöl für sich oder nach dem Verdünnen mit Benzol oder CS_2 (TILDEN, *B.* 12, 1131; FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57); leitet man HCl in ein Gemisch von Terpentinöl und absoluten Aether, so entsteht, neben dem Monohydrochlorid, auch noch Dihydrochlorid (FLAWITZKY). — Dem Campher ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 125°; Siedep.: 210° (TILDEN). Riecht wie Campher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht unzersetzt. Reagirt neutral. Wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. Fällt nicht die Silberlösung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in HCl und Tereben. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat wird Camphen gebildet; ebenso

beim Destilliren über HgO (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 152). Beim Ueberleiten über glühenden Kalk entstehen Camphen und Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$. Liefert beim Behandeln mit Chlor die Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$, welche aus Alkohol krystallisirt und bei 107° schmilzt (PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ und flüssiges Hydrodicamphen $C_{20}H_{34}$ (MONTGOLFIER). LETTS (*B.* 13, 793) erhielt bei dieser Reaktion zwei Modifikationen des Hydrodicamphens und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{17}$ (Dampfdichte gef. = 137; H = 1), der krystallisirt, bei 94° schmilzt und bei 157—158° siedet. Mit Chlor bildet er die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ und mit Brom den krystallisirten Körper $C_{10}H_{16}Br_2$.

Nach älteren Angaben (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 275; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 313; BERTHELOT, *A.* 84, 350) soll auch ein flüssiges Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ existiren. FLAWITZKY (*Ж.* 12, 56) fand diese Angaben nicht bestätigt. Nach TILDEN (*B.* 12, 1131) ist das flüssige Monohydrochlorid ein Gemenge von festem Hydrochlorid, Terpendihydrochlorid und etwas Cymol. Um aus diesem flüssigen Gemenge das feste Hydrochlorid zu gewinnen, behandelt man es mit rauchender Salpetersäure, welche die flüssigen Beimengungen zerstört (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 37, 225). Das rohe, flüssige Monohydrochlorid giebt beim Erhitzen mit Natrium ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°) und flüssiges Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) (MONTGOLFIER).

Australenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$, aus schwedischem Terpentinöl (Siedep.: 157°) dargestellt, schmilzt bei 131°. $[\alpha]_D = +29,8°$. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nur sehr wenig verändert.

Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2 = C_{10}H_{16}.2HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terpinhydrat mit Salzsäuregas oder mit rauchender Salzsäure (LIST, *A.* 67, 370; DEVILLE, *A.* 71, 351), mit PCl_3 oder mit PCl_5 (OPPENHEIM, *Bl.* [1852] 4, 85). Beim Behandeln von Terpinol $C_{20}H_{34}O$ und Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$ mit HCl (DEVILLE; TILDEN, *B.* 12, 1131). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Terpentinöl und Alkohol, Aether oder Eisessig (BERTHELOT, *J.* 1852, 622), neben Monohydrochlorid. Wendet man zum Verdünnen des Terpentinöls Alkohol an, so wird nur Dihydrochlorid gebildet (FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57). Auch die bei 176° siedenden Terpene geben dasselbe Dihydrochlorid, wenn man ihre ätherische Lösung mit HCl sättigt (TILDEN). Terpenmonohydrochlorid verbindet sich nicht mit HCl (TILDEN).

Das aus verschiedenem Terpentinöl dargestellte Dihydrochlorid wird stets mit denselben Eigenschaften erhalten. Er krystallisirt in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 48° (TILDEN); 49,5° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 37). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, die alkoholische Lösung ist inaktiv. Zerfällt bei längerem Kochen völlig in HCl, Terpinylen und Polyterpene. Mit 10 Thln. Wasser gekocht, spaltet es sich in HCl, Terpinylen $C_{10}H_{16}$ und Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$. Geht beim Stehen mit wässrigem Alkohol in Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$ über (FLAWITZKY, *B.* 12, 2358). Erwärmt man Terpendihydrochlorid mit einer Spur einer conc. Eisenchloridlösung, so nimmt das Gemisch eine rosenrothe, dann violettrothe und zuletzt blaue Färbung an (empfindliche Reaktion) (RIBAN). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°), Polyterpene und Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 155). Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entstehen die Aethylderivate $C_{10}H_{18}Cl(OC_2H_5)$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ (TILDEN, *J.* 1878, 639). Verbindet sich mit Camphen, Campher, gechlortem Campher und andern Körpern zu unbeständigen, flüssigen Verbindungen, die an der Luft Terpendihydrochlorid hinterlassen (MONTGOLFIER).

Sylvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Sylvestren (Siedep.: 174°) (aus schwedischem Terpentinöl) (ATTERBERG, *B.* 10, 1206). — Glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beinahe völlig beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Bildung von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{16}.H_2O$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Sylvestren (?) zurückgebildet.

Terpenhydrobromid $C_{10}H_{17}Br = C_{10}H_{16}.HBr$. Gleicht dem Terpenhydrochlorid (DEVILLE, *A.* 37, 181). Schmelzp.: 80° (PAPASOGLI, *B.* 10, 84).

Terpendihydrobromid $C_{10}H_{18}Br_2 = C_{10}H_{16}.2HBr$. *Darstellung.* Aus Terpin und PBr_3 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86). — Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 42°. Wirkt lebhaft auf Silberacetat. Mit Kaliumacetat tritt Spaltung in $C_{10}H_{16}$ und Terpinol ein.

Terpenhydrojodid $C_{10}H_{17}J = C_{10}H_{16}.HJ$. Flüssig (DEVILLE).

Terpendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2 = C_{10}H_{16}.2HJ$. *Darstellung.* Aus Terpin und PJ_3 (OPPENHEIM). — Hexagonale Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Sehr leicht zersetzbar.

Terpenhypochlorit $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_{10}H_{16}(HClO)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen

von Terpentinöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether (WHEELER, *Z.* 1868, 170). — Gelblicher, neutraler Syrup. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von $C_{10}H_{16}(HClO)_2$ mit Natrium scheint eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu entstehen.

Terpennitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von NO und Luft in Fenchelöl (CAHOURS, *A.* 41, 76); beim Schütteln von Fenchelöl mit einer Kaliumnitritlösung und Essigsäure (BUNGE, *Z.* 1869, 579); entsteht nicht aus Terpentinöl (BUNGE). — Feine Nadeln. Zersetzt sich von 100° an. Kaum löslich in gewöhnlichem Alkohol, etwas löslich in absolutem Alkohol, leichter in Aether. Löslich in conc. Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar.

Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}.NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}.NOCl$ mit alkoholischem Kali (TILDEN, *J.* 1875, 391). — Nitrosoterpen, aus amerikanischem oder französischem Terpentinöl und aus dem Terpen von Juniperus communis dargestellt, krystallisirt monoklin (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 129—130°. Sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in heißer Natronlauge. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl. Wird von Schwefelammonium nicht reducirt, liefert aber mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, NH_3 und einen Kohlenwasserstoff. Giebt mit Brom eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO.Br_2$ (?), die beim Erhitzen HBr entwickelt. Wird das Bromprodukt mit Anilin gekocht, die Masse mit angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt, so geht in den Aether ein Harz über, aus dem durch Natriumamalgam eine Base $C_{10}H_{18}N$ (?) entsteht. Dieselbe giebt ein gelbes Platinsalz $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Terpentinöl geht das Nitrosoterpen in eine polymere (?), wachsartige Modifikation über, die in Alkohol fast unlöslich ist.

Isonitrosoterpen (Nitrosohesperiden) $C_{10}H_{15}NO$ ensteht beim Behandeln von Terpennitrosylchlorid — aus Bergamott-, Orangen- und Kümmelöl bereitet — mit alkoholischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428). — Krystallisirt ebenfalls monoklin, aber in anderen Formen (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Sublimirbar. Polymerisirt sich beim Erhitzen. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -36,6°$. In Alkohol löslicher als Nitrosoterpen. Fügt man zur Chloroformlösung von Isonitrosoterpen Brom, so scheidet sich eine halbkrystallinische Masse $C_{10}H_{16}(NO)Br_2$ aus.

Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{15}NOCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in Terpentinöl (BUNGE, *Z.* 1869, 579; TILDEN, *J.* 1875, 390). Amerikanisches und französisches Terpentinöl, das Terpen aus Juniperus commonunis und aus Salvia officinalis (Siedep.: 159°) geben dasselbe Nitrosylchloridterpen. Das Terpen aus Juniperus Sabina, Salvia officinalis (Siedep.: 168—176°) und inaktives Terebenten (aus Terpentinöl) liefern kein solches Nitrosoderivat (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 427). — *Darstellung.* Man leitet bei —10° Nitrosylchlorid (durch Zersetzen von Bleikammerkrystallen mit NaCl, oder durch Uebergießen von, mit HCl getränktem, Kochsalz mit einer Lösung von HNO_2 in H_2SO_4 bereitet) in ein Gemisch von 1 Vol. Terpentinöl und 3—4 Vol. $CHCl_3$. Das Produkt wird in das dreifache Volumen Holzgeist gegossen (TILDEN, SHENSTONE). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Lässt sich nicht unzersetzt aus Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$ umkrystallisiren. Schmilzt unter Zersetzung bei 103°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkohol oder mit alkoholischem Kali in HCl und Nitrosoterpen.

Isonitrosylchloridterpen (Nitrosylchloridhesperiden) $C_{10}H_{15}NOCl$. *Darstellung.* Man leitet bei —10° Nitrosylchlorid in ein Gemisch von 5—6 Vol. Holzgeist und 1 Vol. Bergamott-, Orangen- oder Kümmelöl. Citronenöl giebt keine Nitrosylchloridverbindung (TILDEN, SHENSTONE). — Liefert beim Schmelzen Nitrosoterpen vom Schmelzp.: 71°.

Isomere Modifikationen des Terpentinöls. 1. **Camphen.** *Bildung.* Bei wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit kleinen Mengen ($^1/_{100}$ Vol.) Vitriolöl (TILDEN, ARMSTRONG, *B.* 12, 1753). Beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Seife oder Natriumbenzoat auf 200—220° (BERTHELOT, *J.* 1858, 441). Je nach dem angewandten salzsauren Terpentinöl unterscheiden sich die ausgeschiedenen Camphene durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen. In chemischer Hinsicht stehen sich aber die verschiedenen Camphene sehr nahe (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 353).

Linkscamphen (Terecamphen). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl (aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt) mit 1 Thl. KOH und 3—4 Thln. Alkohol (von 94 %) 75 Stunden lang auf 180°. Man fällt die Lösung mit Wasser und rektificirt das ausgeschiedene Camphen (RIBAN). — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 45—48°. Siedep.: 156—157° (cor.). Riecht fade. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 0,8881—0,000 839.t° Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (wenn e = Gewicht des Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung) $[\alpha]_D = 53,80° - 0,03081.e$. Verbindet sich

mit Salzsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und inaktiven Campher $C_{10}H_{16}O$ (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280° C_5H_{12} und $C_{10}H_{22}$ (?) (BERTHELOT, *J.* 1869, 333).

Salzsaures Camphen $C_{10}H_{16}.HCl$. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine Lösung von 100 Thln. Camphen in 140 Thln. absoluten Alkohol (RIBAN). Eine Dihydrochlorid entsteht hierbei nicht. — Krystalle. Kann im Luftstrome oder im Salzsäurestrome sublimirt werden. Schmilzt, beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre und unter kleinem Druck, bei 147°. Rechtsdrehend; in alkoholischer, $10^1/_2$ procentiger Lösung ist $[\alpha]^D = +30,25°$. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; zerfällt beim Erhitzen mit 50 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° völlig in HCl und Camphen. Verliert beim Kochen mit Alkohol Salzsäure; wird von alkoholischem Kali rasch in HCl und Camphen gespalten.

Rechtscamphen (Austracamphen) wird aus der Salzsäureverbindung von amerikanischem Terpentinöl ebenso dargestellt, wie Linkscamphen (BERTHELOT, *J.* 1862, 457). — Gleicht völlig dem Terecamphen; ist nur rechtsdrehend. $[\alpha]_j = +22°$.

Inaktives α-Camphen. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. festes, salzsaures Terpentinöl mit 2 Thln. wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat 80 Stunden lang auf 170° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 371). — Gleicht völlig dem Linkscamphen. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 157° (cor.).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Aehnelt dem salzsauren Linkscamphen. Schmelzp.: 145°. Giebt an kaltes Wasser und Alkohol einen Theil seiner Salzsäure ab. Regenerirt mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 100° leicht α-Camphen.

Inaktives β-Camphen. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl mit 5 Thln. trocknem Natriumstearat 30 Stunden lang auf 180°. Das Produkt wird fraktionnirt, die bei etwa 160° siedenden Antheile in ein Kältegemisch gebracht und das ausgeschiedene Camphen abgepresst, destillirt und aus Alkohol umkrystallsirt (RIBAN). — Verhält sich ganz wie das α-Camphen und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Bildet eine bei 147° schmelzende Salzsäureverbindung, welche mit kaltem Wasser β-Camphen regenerirt, aber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° flüssiges Terpen liefert.

Borneocamphen (Camphercamphen). *Bildung.* Beim Erhitzen von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und HCl) mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf 180° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 383), oder mit Wasser und etwas MgO auf 90—95° (KACHLER, *A.* 197, 96). Entsteht, neben einem flüssigen, sich nicht mit HCl verbindenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$(?), beim Erwärmen einer Lösung von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 1764) in absolutem Aether mit Natrium (KACHLER, *A.* 197, 127; KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 351; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 104). — Krystallmasse. Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 160—161° (K., S.). Riecht nach Terpentinöl und Campher. Inaktiv (R.). Ist im geschmolzenen Zustande rechtsdrehend (K.; M.). Wird das Camphen aus seiner Salzsäureverbindung abgeschieden (wodurch man es vollkommen rein erhält), so dreht es nur ganz schwach nach rechts (K., S.). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Campher, Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$, CO_2, Essigsäure und wenig Camphersäure (K., S.). Liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure etwas Borneol. Verbindet sich mit HCl zu Borneolchlorid.

Aethylcamphen $C_{12}H_{20} = C_{10}H_{15}.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ und Jodäthyl mit Natrium (SPITZER, *A.* 197, 133). — Flüssig. Siedep.: 197,9—199,9° (cor.) bei 742,1 mm. Riecht nach Terpentinöl. Spec. Gew. = 0,8709 bei 20°. Aktiv.

Isobutylcamphen $C_{14}H_{24} = C_{10}H_{15}.C_4H_9$. *Darstellung.* Aus Campherchlorid, Isobutyljodür und Natrium (SPITZER). — Flüssig. Siedep.: 228—229° bei 750,4 mm. Spec. Gew. = 0,8644 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Linksdrehend.

2. **Camphilen.** *Bildung.* Beim Destilliren von salzsaurem Terpentinöl über Kalk (OPPERMANN, *P.* 22, 199). — Flüssig. Siedep.: 145° (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 277); 156° (DUMAS, *A.* 9, 60); 135° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 314). Spec. Gew. = 0,87 bei 15° (B., S.). Inaktiv. Bildet mit HCl krystallisirtes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Verbindet sich direkt mit Chlor (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 333). Giebt mit Brom eine feste und mit HJ eine flüssige Verbindung (DEVILLE, *A.* 37, 195). Liefert beim Stehen mit Alkohol und Salpetersäure Terpin (GERHARDT, *Grh.*, 3, 625).

3. **Terpinylen** (Terpilen). *Bildung.* Beim Erwärmen von Terpendihydrochlorid (Schmelzp.: 48°) (TILDEN, *B.* 12, 1132). Beim Erhitzen von Terpin mit verd. Schwefelsäure; beim Schütteln von Terpentinöl mit Vitriolöl (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). — *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Terpin mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O), und fraktionnirt das Produkt (TILDEN, *J.* 1878, 639). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8526 bei 15°. Inaktiv. Liefert bei der Oxydation p-Toluylsäure. Ver-

bindet sich nicht mit HCl; wird von NOCl nicht angegriffen. Giebt, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom ein Dibromid, das beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

4. **Link-Issoterpen.** *Bildung.* Entsteht, neben Terpenacetat, beim Erhitzen von linksdrehendem Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (FLAWITZKY, *B.* 12, 2356). — Flüssig. Siedep.: 179,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8639 bei 0°; 0,8486 bei 20°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -61°$. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung eines Dihydrochlorides $C_{10}H_{16}.2HCl$. Gleicht dem Terpen aus Elemiharz.

Offenbar dasselbe Terpilen erhielten LAUTH und OPPENHEIM (*Bl.* 8, 7) beim Erhitzen von festem Terpendihydrochlorid mit Anilin. Es lieferte mit HCl wieder das krystallisirte Dihydrochlorid.

Beim Behandeln von festem Terpendihydrochlorid mit Natrium entsteht, nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 155), ein Gemenge von Terpilen $C_{10}H_{16}$, Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ und wenig polymeren Terpenen. Das Terpilen wurde nicht rein erhalten. Es siedete bei 175°, roch citronenölartig, wurde von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen und gab mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz krystallisirte und sich in Wasser und Alkohol löste. Die gleichzeitig gebildeten Polyterpene gaben beim Schütteln mit Vitriolöl ein Gemenge, aus dem sich ein bei 325° siedendes Terpen $(C_{10}H_{16})_x$ isoliren liefs. Es besafs ein spec. Gew. = 0,9222 bei 19,5° und löste sich in 5—6 Vol. absoluten Alkohols. Es wurde von rauchender Schwefelsäure angegriffen.

5. **Isoterebenten** *Bildung.* Entsteht, neben Polyterpenen, bei 2-stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 16). Je nach dem ein rechts- oder linksdrehendes Terpentinöl benutzt wird, zeigt das erhaltene Isoberebenten einige Unterschiede (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

α- oder Rechtsisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8432 bei 22°. Linksdrehend. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert beim Stehen mit Alkohol und Salpetersäure Terpenhydrat. Giebt mit HCl ein krystallisirtes, linksdrehendes Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ und ein krystallisirtes Dihydrochlorid (BERTHELOT).

β- oder Linksisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 175° (cor.). Spec. Gew. bei t° $= 0{,}8586 - 0{,}0007692.t - 0{,}0000002375.t^2$ Linksdrehend; $[\alpha]_j = -10{,}87°$. Oxydirt sich rasch an der Luft und verharzt. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure eine kleine Menge Terpinhydrat. Giebt mit Salzsäuregas eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ und beim Behandeln, in ätherischer Lösung, eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (RIBAN). Liefert mit Brom eine syrupförmige Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$, die beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Siedet unter Zersetzung bei 210°; siedet fast unzersetzt bei 110° bei 20 mm. Spec. Gew. = 0,9927 bei 0°. Erstarrt nicht bei — 15° und auch nicht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. $[\alpha]_D = -0{,}47°$. Regenerirt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Isoterebenten.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Isoterebenten oder von salzsaurem Isoterebenten $C_{10}H_{16}.HCl$ (RIBAN). — Blättchen (aus absoluten Alkohol). Gleicht ganz der Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ des Terpentinöls. Schmelzp.: 49,5°. Bildet mit Borneolchlorid u. s. w. flüssige Verbindungen. Wird von kochender, wässriger Kalilauge nicht angegriffen, liefert aber beim Erhitzen mit wässrigem, salzsäurehaltigem Alkohol Terpinol.

Polymere Modifikationen des Terpentinöls. 1. **Colophen** $C_{20}H_{32}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terpentinöl mit Vitriolöl (DEVILLE, *A.* 37, 392), von Terpentinöl oder Terpin mit P_2O_5 (DEVILLE, *A.* 71, 150). Bei der Destillation von Colophonium (D., *A.* 37, 193). — Hellgelbes, klebriges Oel. Siedep.: 318—320° (cor.) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 40). Dampfdichte bei 288° und 120 mm = 8,3 (ber. = 9,4) (RIBAN). Verschluckt Salzsäuregas unter Erwärmen, giebt aber an Kreide wieder alle Salzsäure ab.

Destillirt man das Rohprodukt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl mit Wasserdämpfen so geht Rohtereben (Terpilen, Camphen, Cymol) über. Zurück bleibt Rohcolophen das bei der Destillation ebenfalls Camphen, Terpilen, Cymol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ausgiebt (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755).

2. **Metaterebenten** $C_{20}H_{32}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isoterebenten, beim Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 19). — Gelb, zähflüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 0,913 bei 20°. Linksdrehend. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft und geht dann in ein Harz über. Absorbirt Salzsäuregas.

Das aus rechtsdrehendem Terpentinöl auf die gleiche Weise dargestellte Meta-Australen siedet nach BERTHELOT bei 360° und hat ein spec. Gew. = 0,91.

3. **Tetraterebenten** $C_{40}H_{64}$. *Bildung.* Entsteht, neben Colophen, beim Schütteln

von (linksdrehendem) Terpentinöl mit $SbCl_3$, unter Vermeidung einer Erwärmung oberhalb 50° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 42). Man bringt die Masse in überschüssigen absoluten Alkohol und behandelt das Ungelöste mit Aether, wodurch das Tetraterebenten in Lösung geht. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand 1 Stunde lang im Vacuum auf 240° erhitzt, um die letzten Spuren Colophen zu vertreiben. — Durchsichtige, amorphe Masse, von muscheligem Bruche. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether, CS_2, Benzol, Ligroïn, Terpentinöl. Spec. Gew. = 0,977. Schmilzt oberhalb 100°; verflüchtigt sich nicht bei 350°. Die Lösung in Aetheralkohol ist linksdrehend. Zerfällt bei der Destillation in Colophen (Siedep.: 318—320°) und β-Isoterebenten (Siedep.: 176°). Oxydirt sich rasch an der Luft.

Hydrochlorid $C_{40}H_{64}.HCl$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von HCl über gepulvertes Tetraterebenten (RIBAN).

Dihydrochlorid $C_{40}H_{64}.2HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Tetraterebenten (RIBAN). — Fest, amorph.

Dihydrobromid $C_{40}H_{64}.2HBr$. Amorph (R.).

Künstlich dargestellte Terpene und Polyterpene. 1. **Borneen** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Borneol mit P_2O_5 (PELOUZE, *A.* 40, 327); daneben entsteht ein bei 250—280° siedendes Polyterpen (KACHLER, *A.* 164, 78). — Flüssig. Siedep.: 176—180° (K.); 173—178° (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 7, 626). Verbindet sich nicht mit HCl und HClO. Wird von Salpetersäure verharzt. Liefert beim Erhitzen mit Jod Cymol.

2. **Cajeputen** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben Isocajeputen und Paracajeputen beim Behandeln von Cajeputöl mit P_2O_5 (SCHMIDT, *J.* 1860, 481). — Flüssig. Riecht nach Hyacinthen. Siedep.: 160—165°. Spec. Gew. = 0,850 bei 15°. Verändert sich nicht an der Luft. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

Isocajeputen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 176—178°. Spec. Gew. = 0,857 bei 16°.

Paracajeputen $C_{20}H_{32}$. Citronengelbe, klebrige Masse. Siedep.: 310—316°. Fluorescirt blau. Unlöslich in Alkohol und Terpentinöl, löslich in Aether.

3. **Camphotereben** $C_{20}H_{32}$. *Bildung.* Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von NH_3 auf Camphersäurechlorid mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 326). — Gelbliches Oel. Siedep.: 260—280°. Dampfdichte = 9,6 (ber. = 9,4). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. **Cedern** $C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ mit P_2O_5 (WALTER, *A.* 39, 249). — Flüssig. Siedep.: 237°; Dampfdichte = 7,6 (WALTER, *A.* 48, 37).

5. **Citronellolterpen** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Citronellol $C_{10}H_{18}O$ (S. 1761) (WRIGHT, *J.* 1875, 852). — Siedep.: 168—173°.

6. **Terpen** $C_{10}H_{16}$ aus Copal — s. Copal.

7. **Cubeben** $C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ über H_2SO_4 oder beim Erhitzen desselben für sich auf 200—205° (SCHMIDT, *B.* 10, 189). — Siedep.: 250—260° (?). Liefert mit HJ bei 280°: C_5H_{12}, $C_{10}H_{22}$, $C_{15}H_{32}$ u. a. Oele (BERTHELOT, *J.* 1869, 333).

8. **Diisopren** $C_{10}H_{16}$ — s. Isopren C_5H_8.

9. **Geraniën** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (s. Borneol) mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (JACOBSEN, *A.* 157, 239). — Flüssig. Siedep.: 162—164°. Spec. Gew. = 0,8425 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. Oxydirt sich rasch an der Luft. Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

10. In der **Harzessenz** (Destillationsprodukt des Colophoniums) findet sich ein bei 150° und zwei bei 169—173° siedende Terpene $C_{10}H_{16}$ (RENARD, *Bl.* 36, 215). — Das eine der bei 169—173° siedenden Terpene wird durch H_2SO_4 polymerisirt, das andere nicht.

11. **Kautschin** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben Isopren C_5H_8 und Heveen $C_{15}H_{24}$, bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). 5 Kilo frischer Parakautschuk liefern 250 g Isopren, 2000 g Kautschin und 600 g Heveen. Daneben entstehen noch höher siedende Polyterpene, aber nur wenig Gase (CO neben wenig CH_4 und C_2H_4) (G. BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 108; vrgl. A. BOUCHARDAT, *A.* 27, 30; HIMLY, *A.* 27, 40). — Das Kautschin riecht nach Citronenöl. Siedep.: 171° (W.); 177—179° (G. B.). Spec. Gew. = 0,855 bei 0°; 0,842 bei 20°. Inaktiv. Wird von Brom in Cymol übergeführt. Wird beim Schütteln mit Vitriolöl polymerisirt, namentlich unter Bildung eines festen Körpers $C_{20}H_{32}$ (?). Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 576). Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung der

Hydrochloride $C_{10}H_{16}$.HCl und $C_{10}H_{16}$.2HCl, welche durch Destillation im Vacuum getrennt werden können. Die Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl bleibt selbst im Kältegemisch flüssig und siedet bei 140° bei 650 mm (B.).

Die Verbindung $C_{10}H_{16}$.2HCl wird leichter erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Kautschin (B.). — Blättchen. Schmelzp.: 50°. Verhält sich ganz wie gewöhnliches Terpendihydrochlorid.

Heveen $C_{15}H_{24}$ siedet bei 255—265° (B.). Es absorbirt Salzsäuregas entsprechend der Formel $C_{15}H_{24}$.HCl. Doch krystallisirt diese Verbindung nicht und ist sehr zersetzbar.

12. **Patchoulin** $C_{15}H_{24}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Patchoulincampher $C_{15}H_{26}O$ mit HCl (in alkoholischer Lösung), mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid (MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 415). — Flüssig. Siedep.: 252—255° (cor.) bei 743 mm. Spec. Gew. = 0,946 bei 0°; 0,937 bei 13,5°. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = — 42,1°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl; unlöslich in H_2SO_4.

13. Terpen aus **Rainfarrenöl** $C_{10}H_{18}O$ und P_2O_5. Siedep.: 160—165° (BRUYLANTS, *B.* 11, 452).

14. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus **Santelöl** — s. S. 1786.

15. **Valerylen** $(C_5H_8)x$. Das Valerylen C_5H_8 wandelt sich durch Schütteln mit Vitriolöl oder durch Erhitzen, im Rohr auf 250—260°, in polymere Modifikationen um.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Hitze (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). a) **Divalerylen** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,848 bei 0°; 0,836 bei 15°; 0,802 bei 60°. Riecht nach Citronenöl. Wird von Vitriolöl oder BFl_3 polymerisirt. Giebt mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}.Br_2$, welches beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kali in HBr, Cymol und wenig Mesitylen zerfällt (BOUCHARDAT, *J.* 1880, 448).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl. *Bildung.* Entsteht neben dem Dihydrochlorid, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Divalerylen. — Flüssig. Siedep.: 115° bis 120° bei 20 mm.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}$.2HCl. Bei der Destillation des mit HCl gesättigten Divalerylens im luftverdünnten Raum geht bei 125—140° (bei 20 mm) ein flüssiges Dihydrochlorid über, das bei —14° nicht erstarrt. Der Rückstand von der Destillation erstarrt beim Eintragen einer Spur von Citronenöldihydrochlorid und bildet dann bei 25° schmelzende Krystalle $C_{10}H_{16}$.2HCl. Dieses feste Divalerylendihydrochlorid ist isomorph und vielleicht identisch mit der analogen Citronenölverbindung.

Divalerylenmono- und Dihydrochlorid geben beim Behandeln mit alkoholischem Kali dasselbe Terpinol $(C_{10}H_{16})_2.H_2O$.

b) **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 240—250°.

c) Zähflüssige, unterhalb 360° siedende Produkte und ein dem Tetraterebenten ähnelndes Harz.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Vitriolöl (REBOUL, *A.* 143, 373). a) **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Gelbliches Oel. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = 0,862 bei 15°. Riecht nach Terpentinöl.

b) Feste, oberhalb 350° siedende **Polyvalerylene**.

Aetherische Oele ausschliefslich aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Polyterpenen $(C_{10}H_{16})x$ bestehend. 1. Das Oel der Früchte von **Abies Reginae Amaliae** (Arcadien) siedet bei 156—192° und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Es verharzt leicht an der Luft und giebt mit HCl eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl (BUCHNER, THIEL, *J.* 1864, 536).

2. **Apfelsinenschalenöl.** Besteht aus $C_{10}H_{16}$ (VÖLCKEL, *A.* 39, 120).

3. Oel aus dem Kraute von **Athamanta oroselinum.** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,843 (SCHNEDERMANN, WINKLER, *A.* 51, 336).

$C_{10}H_{16}$.HCl. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 190°.

4. **Bergamottöl.** Wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von Citrus Bergamia *Risso* bereitet. — Siedep.: 183°; spec. Gew. = 0,856 (OHME, *A.* 31, 317). Absorbirt lebhaft Salzsäuregas. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat (DEVILLE, *A.* 71, 348). Hält mehrere Terpene (?) und daneben eine kleine Menge eines sauerstoffhaltigen Oeles $(C_{10}H_{16})x.H_2O$ (?) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 35, 313).

Bergapten $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl ab (MULDER, *A.* 31, 70; OHME, *A.* 31, 320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206,5° (M.). Sublimirbar. Geruchlos. Löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und Kali. Verbindet sich nicht mit HCl und NH_3. Wird von kalter Salpetersäure nicht angegriffen.

5. **Bernsteinöl** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Bernsteins (ELSNER, *J. pr.* 26, 79). Das durch Alkalien von beigemengten Säuren befreite Oel (MARSSON, *J.* 1850, 494), besteht aus einem Gemenge von Terpenen, das von 130—400° siedet (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 24, 619). — Der bei 160—170° siedende Antheil entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber nicht mit HCl (DOEPPING, *A.* 54, 241). Durch Schütteln des Oeles mit Vitriolöl geht es in bei 190—200° und 210—220° siedende Polyterpene über (DOEPPING).

6. **Calmusöl.** Das ätherische Oel aus der Wurzel von Acorus calamus besteht wesentlich aus einem bei 255—258° und wenig eines bei 158—159° siedenden Terpens (KURBATOW, *A.* 173, 4).

a. Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,8793 bei 0°. Bildet mit HCl eine krystallisirte, bei 63° schmelzende Verbindung.

b. Terpen $C_{15}H_{24}$ (?). Flüssig. Siedep.: 255—258°; spec. Gew. = 0,942 bei 0°; 0,9323 bei 14°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit HCl.

7. **Campheröl.** Das flüchtige Oel von Laurus camphora besteht aus einer Auflösung von Campher in einem bei 180° siedenden Terpen $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und mit HCl ein krystallisirtes, bei 42° schmelzendes Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert (LALLEMAND, *A.* 114, 196).

Das flüchtige Oel von **Dryobalanops camphora** (Sumatra) hält eine kleine Menge eines bei 180—190° siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und ein spec. Gew. = 0,86 bei 15° hat. Es giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung. Daneben ist im Oele ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten vom Siedep.: 260°; spec. Gew. 0,90—0,921 bei 20°. Dasselbe liefert mit HCl die Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, welche aus Aetheralkohol in vierseitigen Prismen krystallisirt, sich wenig in Alkohol, aber ziemlich leicht in Aether löst; Schmelzp.: 125°. Mit alkoholischem Kali wird daraus wieder dasselbe Sesquiterpen regenerirt.

8. **Cicuten** $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel aus der Wurzel von Cicuta virosa (ANKUM, *Z.* 1869, 248). — Siedep.: 166°. Rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Verbindet sich mit HCl zu einer flüssigen Verbindung, die im Kältegemisch erstarrt. Mit Chlor entsteht ein dickflüssiges Produkt $C_{10}H_{12}Cl_4$.

9. **Citronenöl** Wird durch Auspressen der Schalen von Citrus medica bereitet (in Sicilien). Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 281; BERTHELOT, *A.* 88, 346). — Das Terpen siedet bei 167° (B., S.); 165° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 317); 174,8° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Spec. Gew. = 0,847 bei 22° (BLANCHET, SELL); = 0,8514 bei 15° (BERTHELOT); = 0,8518 bei 15—20° (REGNAULT, *A.* 52, 171). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +109,32°$; Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,8596 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0 bis 20° = 0,0009; Refraktionscoëfficient bei t°, n_A = 1,470 397—0,000 65.t; Molekularrefraktion = 73,57 (KANNONIKOW, Dissertation, Kasan 1880, 103). Dampftension: REGNAULT, *J.* 1860, 40. Aendert beim Erhitzen auf 200° nicht den Siedepunkt, büfst aber das Drehungsvermögen ein (REGNAULT). Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat; wandelt sich mit P_2O_5 in Berührung in Tereben und Colophen um (DEVILLE, *A.* 71, 348). Verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl. Verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, das beim Erhitzen für sich, oder besser mit Anilin, Cymol liefert (OPPENHEIM, *B.* 5, 628).

Das Oel aus Citronenschalen besteht: 1) aus einem mit französischem Terpentinöl übereinstimmendem Terpen, 2) aus Citren $C_{10}H_{16}$, das dem Orangenöle gleicht, 3) Cymol, 4) einem oberhalb 200° siedendem, rechtsdrehendem Oele, 5) Polyterpenen u. a. Körper (TILDEN, *J.* 1879, 943).

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Beim Einleiten von HCl in Citronenöl wird dasselbe krystallisirte Dihydrochlorid erhalten, welches man auch aus Terpinhydrat erhält (s. S. 1773). (Frühere Versuche über salzsaures Citronenöl: BLANCHET, SELL, *A.* 6, 282; DUMAS, *A.* 9, 61; CAPITAINE, SOUBEIRAN, *A.* 34, 318). Beim Erhitzen des Dihydrochlorids mit CaO auf 180° erhielten SOUBEIRAN und CAPITAINE Citren $C_{10}H_{16}$, das bei 165° siedete, spec. Gew. = 0,847.

Bleibt Citronenöl längere Zeit mit Luft stehen, so scheidet es sauerstoffhaltige Krystalle ab, die bei 46° (MULDER, *A.* 31, 69), über 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 346) schmelzen und sublimirbar sind. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Weingeist und verbinden sich nicht mit HCl.

Das Oel aus den Fruchtschalen von **Citrus bigaradia** sinensis und Citr. big. myrtifolia hält ein bei 178° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,852 bei 10°. Stark rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Giebt mit conc. Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (LUCA, *J.* 1857, 481).

Oel aus den Blättern von **Citrus Limonum.** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 166—168°. Spec. Gew. = 0,8549 bei 19,5° (GLADSTONE, *J.* 1872, 813).

Oel aus der Rinde der Früchte von **Citrus Lumia** (Calabrien, Sicilien) $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,853 bei 18°. Rechtsdrehend. Wenig löslich in Alkohol. Bildet Terpinkrystalle. Giebt mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Oel von **Citrus Limetta** — s. Limettöl.

10. **Conimen** $C_{15}H_{24}$ — s. Elemiharz.

11. Aetherisches Oel des **Copaivabalsams** $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250° (BLANCHET, *A.* 7, 157); Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,885 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 321). Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,921 bei 10° (STRAUSS, *A.* 148, 151). Löslich in 3 Thln. absoluten Alkohols (ST.). Linksdrehend. Dampfdichte = 9,5 (ST.). Identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Santalol (S. 1786) und P_2O_5 (?).

Hydrochlorid $C_{20}H_{32}.4HCl$. Kurze rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° (BLANCHET); 77° (SOUBEIRAN, CAPITAINE). Verliert sehr leicht Salzsäure.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist ein Terpen $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,892 bei 17°. Färbt sich beim Sättigen mit Salzsäuregas dunkelviolettblau, giebt aber kein krystallisirtes Hydrochlorid. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure (BRIX, *M.* 2, 507).

Copaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von wasserhaltigem Copaivaöl über Natrium geht anfangs farbloses Terpen $C_{20}H_{32}$, dann das blaue Hydrat über. Durch P_2O_5 entwässertes Copaivaöl liefert, unter diesen Verhältnissen, kein Hydrat (BRIX, *M.* 2, 511). — Dunkelblaues, in dünneren Schichten blauviolettes Oel. Siedep.: 252—260°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und fetten Oelen. Liefert beim Destilliren über P_2O_5 das Terpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 250—260°). Wird von Chromsäuregemisch schwerer oxydirt als das Terpen $C_{20}H_{32}$ und liefert etwas Terephtalsäure.

Aus einem brasilianischen Copaivabalsam isolirte POSSELT (*A.* 69, 69) ein ätherisches Oel $(C_{10}H_{16})_x$, das bei 252° siedete und ein spec. Gew. = 0,91 hatte. Es löste sich schwer in absolutem Alkohol, absorbirte lebhaft HCl, gab aber keine krystallisirte Verbindung.

12. Terpen aus **Dammara australis** — s. Kauricopal.

13. **Dostenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des blühenden Krautes von Origanum vulgare *L.* mit Wasser. — Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,8673 (KANE, *A.* 32, 285).

Im Oele aus **Origanum hirtum** fand JAHNS (*J.* 1879, 942) mehrere Terpene und Carvakrol.

14. **Elemiöl.** *Darstellung.* Durch Destillation von Elemiharz mit Wasser. — Siedep.: 166°; spec. Gew. = 0,852 bei 24° (STENHOUSE, *A.* 35, 305). Siedep.: 174°; spec. Gew. = 0,849 bei 11°; stark linksdrehend (DEVILLE, *A.* 71, 352).

$C_{10}H_{16}.2HCl$. Krystalle; inaktiv (DEVILLE).

15. **Galbanumöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Galbanumharzes mit Wasser (MÖSSMER, *A.* 119, 257). — Flüssig. Siedep.: 160—161°; spec. Gew. = 0,8842 bei 9°. Rechtsdrehend. Giebt kein Terpinhydrat. Liefert mit Salzsäuregas eine krystallisirte Verbindung.

16. Terpen des Harzes von **Gardenia lucida** (STENHOUSE, GROVES, *A.* **200**, 315). Siedep.: 158°. — Im ätherischen Oele des Harzes ist daneben noch ein bei 255° siedender Antheil enthalten.

17. **Gomartöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Gomartharzes (von Bursera gummifera *L.* — Antillen) mit Wasser (DEVILLE, *A.* 71, 354). — Riecht wie Terpentinöl. — $C_{10}H_{16}.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

18. **Gurjunbalsamöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Gurjunbalsams mit Wasser (WERNER, *J.* 1862, 461). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,9044 bei 15°.

19. **Ingweröl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Ingwers mit Wasser. — Hält ein bei 246° siedendes Terpen ($C_{15}H_{24}$?), spec. Gew. = 0,893, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (PAPOUSEK, *A.* 84, 352).

$C_{10}H_{16}.HCl$ (?). Flüssig; wird durch Einleiten von HCl in rohes Ingweröl erhalten.

20. **Latschenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der jungen Zweige (sammt den Nadeln der Krummföhre (Latsche, Pinus Pumilio *Haenke*) (bayerische Alpen) mit Wasser. — Das rohe Oel riecht angenehm balsamisch. Siedep.: 152°; spec. Gew. = 0,893 bei 17°. Durch wiederholte Destillation über Kalium im Kohlensäurestrome erhält es den Siedep.: 161°, das spec. Gew. = 0,875 bei 17°. Linksdrehend. Absorbirt HCl unter Bildung einer flüssigen Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ (spec. Gew. = 0,982 bei 17°) (BUCHNER, *J.* 1860, 478).

In einem Oele, das Jahre lang gestanden hatte, beobachtete DRAGENDORFF (*J.* 1879, 946) die Bildung eines krystallisirten Harzes $C_{20}H_{30}O_3$.

Das Latschenöl besteht nach ATTERBERG (*B.* 14, 2531) aus: 1) einem Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 150—160° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 17,5°. Identisch mit gewöhnlichem, linksdrehendem Terebenten.

2) einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 171—176°. Spec. Gew. = 0,8598 bei 17,5°. Wahrscheinlich identisch mit Sylvestren (aus Fichtenholztheer).

3) einem Terpen $C_{15}H_{24}$, das nicht unzersetzt gegen 250° siedet, aber mit Wasserdämpfen sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Riecht angenehm. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff.

4) einem dickflüssigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Terpen $(C_{10}H_{16})x$, das in der Kälte fast erstarrt.

21. **Limettöl.** *Darstellung.* Durch Auspressen der Fruchtschalen von Citrus Limetta. — Siedep.: 176° (PIESSE, WRIGHT, *J.* 1877, 957). Giebt mit Brom Cymol.

Im Limettöl ist ein nicht flüchtiges Harz enthalten, aus dem sich bei längerem Stehen Krystalle $C_{24}H_{28}O_5$ (Schmelzp.: 162°) abscheiden. — Das rohe Limettöl giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Ameisensäure, Essigsäure und Limettsäure (VOHL, *J.* 1853, 516).

22. **Lorbeeröl** von **Guiana.** Wird durch Einschnitte aus einer Ocote-Art bereitet. Es besteht aus zwei isomeren Terpenen. Mit Alkohol und Salpetersäure liefert es Terpinhydrat (Schmelzp.: 150°) (STENHOUSE, *A.* 44, 309; 50, 155).

23. **Majoranöl** wird durch Destillation des Krautes vom Origanum majorana *L.* bereitet. — Längere Zeit mit Luft in Berührung, scheidet es Krystalle $C_{14}H_{30}O_5$ (?) ab, die sich in Alkohol, Aether, kochendem Wasser, Alkalien und Säuren lösen und beim Erhitzen sublimiren (MULDER, *A.* 31, 69).

24. **Muskatblüthenöl** (Macisöl), aus den Blüthen von Myristica officinalis *L.* bereitet, hält bei 160° siedendes Macen $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0,8529 bei 17,5° (SCHACHT, *J.* 1862, 461). Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$.

Das Muskatnussöl (Ol. Myristicae aethereum) hält wesentlich ein bei 163—164° (cor.) siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und daneben etwas Cymol (?) (WRIGHT, *B.* 6, 147). Spec. Gew. = 0,8533 bei 15°; linksdrehend (CLÖEZ, *A.* 131, 211). Es liefert kein Terpinhydrat. Mit HCl giebt es eine flüssige bei 194° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, die inaktiv ist; spec. Gew. = 0,9827 bei 15° (C.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure und eine Säure $C_{20}H_{28}O_{16}.2H_2O$ (W.).

Muskatnussöl enthält aufserdem (2%) eines bei 300° nicht flüchtigen Harzes $C_{40}H_{56}O_5$, zwei Oele $(C_{10}H_{18}O_2)_n$ (Siedep.: 260—280° und 280—290°) und eine mit Campher isomere Verbindung (WRIGHT).

Das „Stearopten" des Muskatnussöles krystallisirt aus Alkohol in Schüppchen (FLÜCKIGER, *J.* 1874, 917).

25. **Myrthenöl,** aus den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus communis bereitet, besteht aus einem bei 160—170° siedenden Terpen; spec. Gew. = 0,8911 bei 14° (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

26. **Oliben.** *Darstellung.* Durch Destillation des Weihrauches mit Wasser (KURBATOW, *A.* 173, 2). — Siedep.: 156—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 12°.

$C_{10}H_{16}.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol. Der über 175° siedende, unbedeutende Antheil des Weihrauchöles ist sauerstoffhaltig.

27. **Pappelöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser (PICCARD, *B.* 6, 890). — Das Aroma der Pappelknospen rührt vom Pappelöl her. Siedep.: 260 bis 261°. Spec. Gew. = 0,9002.

28. **Petersilienöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Petersiliensamen mit Wasser. — Hält ein bei 160—164° (i. D.) siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,865 bei 12° (GERICHTEN, *B.* 9, 259; vgl. LOEWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 53). Linksdrehend. Giebt beim Erhitzen mit Jod Cymol. Liefert kein Terpin und bildet mit Salzsäuregas keine krystallisirte Verbindung. — Das Petersilienöl hält ein bei 157,5—158° siedendes Terpen, das sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl verhält (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75). — Die höher siedenden Antheile (270—290°), sowie der Destillationsrückstand, erstarren nicht (G.).

29. **Pfefferöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des schwarzen Pfeffers mit Wasser (DUMAS, *A.* 15, 159). — Siedep.: 167,5°; spec. Gew. = 0,864 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 327). Absorbirt Salzsäuregas, ohne eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

30. **Pomeranzenschalenöl** (Oleum Aurantii corticis) wird theils durch Auspressen, theils durch Destillation aus den frischen Pomeranzenschalen (Citrus aurantium var. amara *L.*) gewonnen. Das durch Auspressen gewonnene Oel heifst Portugalöl. — Hält Hesperiden $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 178° (cor.) (WRIGHT, *J.* 1873, 369). Liefert bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch wesentlich CO_2, daneben etwas Essigsäure und wenig eines flüssigen Camphers $C_{10}H_{16}O$. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Hesperinsäure $C_{20}H_{26}O_{17}.2H_2O$. Wird nicht durch HJ reducirt.

$C_{10}H_{16}.HJ$. Flüssig. Liefert mit AgCN eine kleine Menge eines Säurenitrils (W.).

Aus den Pomeranzenblüthen wird das Neroliöl (Oleum Naphae) bereitet. Das aus frischen, unreifen Pomeranzen gewonnene Oel heifst Petit-grain-Oel. Das Neroliöl hält ein bei 173° siedendes Terpen und daneben ein fluorescirendes, sauerstoffhaltiges Oel (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 549).

31. Das **Quendelöl** (aus dem Kraut von Thymus Serpyllum) besteht fast ganz aus einem Terpen (GLADSTONE). — Bestandtheile des Oeles: BURI, *J.* 1878, 981.

32. **Rosenholzöl** (von Convolvulus scoparius) besteht zu $^4/_5$ aus einem bei 249° siedenden Terpen, das nach Rosen und Santelholz riecht (GLADSTONE).

33. **Sadebaumöl** (Oleum Sabinae). Wird aus den jungen, frischen Zweigen von Juniperus Sabina *L.* bereitet. — Siedep.: 155—161° (DUMAS, *A.* 15, 159).

34. **Templinöl** (Tannenzapfenöl). *Darstellung.* Wird (in der Schweiz) durch Destillation der zerkleinerten, im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne (Pinus picea *L.*) bereitet (FLÜCKIGER, *J.* 1855, 642). — Siedep.: 172°; spec. Gew. = 0,856 bei 6°. Linksdrehend. Liefert mit Salpetersäure und Alkohol Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$, das die gleiche Krystallform wie das aus Terpentinöl gewonnene Terpinhydrat zeigt, bei 118° schmilzt, bei 250° siedet und sich in 11,12 Thln. kochenden Wassers löst. Absorbirt Salzsäuregas ohne eine krystallisirte Verbindung zu bilden. Beim Sättigen eines Gemisches von Templinöl und absolutem Alkohol mit HCl entsteht das krystallisirte Templendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dasselbe bildet Blättchen, schmilzt bei 55° und löst sich nicht in kaltem Alkohol.

35. **Tolen.** *Darstellung.* Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser. — Siedep.: 170° (DEVILLE, *A.* 44, 304; SCHARLING, *A.* 97, 73); 154—160°; spec. Gew. = 0,858 bei 10° (KOPP, *A.* 64, 372). Absorbirt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft und verharzt.

36. **Wacholderöl** (Oleum Ligni Juniperi). *Darstellung.* Durch Destillation des Holzes, der Zweige und Blätter von Juniperus communis *L.* — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8392 bei 25° (BLANCHET, *A.* 7, 165); Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,847 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 325). Schwach linksdrehend. Liefert Terpinhydrat (?) (B.). Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung (S., C.). Verhalten des Wacholderöls gegen alkoholisches Kali: BARTH, *Z.* 1867, 509.

37. **Xanthoxylen** $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel aus den Samen des japanischen Pfeffers (der Frucht von Xanthoxylum piperitum *De Cand.*) (STENHOUSE, *A.* 104, 237). — Siedep.: 162°. Riecht aromatisch. Liefert mit HCl eine flüssige Verbindung.

CCXXIV. Aetherische Oele.

Als „ätherische Oele" bezeichnet man, zum Unterschiede von den „fetten Oelen", jene flüchtigen Flüssigkeiten, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus verschiedenen Pflanzentheilen gewonnen werden. Die fetten Oele verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und hinterlassen auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Die ätherischen Oele erzeugen ebenfalls auf Papier Fettflecke, die aber nach einiger Zeit verschwinden, vorausgesetzt, dass nicht das ätherische Oel, infolge von Oxydation an der Luft, nicht flüchtige Harze beigemengt enthält. Die ätherischen Oele finden sich am häufigsten in den Blüthen und Früchten der Pflanzen, seltener in Stengeln und Blättern und am seltensten in den Wurzeln. Reich an ätherischem Oel sind die Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen; letztere enthalten meist schwefelhaltige Oele. Je heifser das Klima, und je sonniger der Standort ist, um so mehr ätherisches Oel enthalten die Pflanzen. Die ätherischen Oele haben einen hohen Siedepunkt (nicht unter 155—160°), verflüchtigen sich aber dennoch leicht mit Wasserdämpfen. Sie sind alle durch einen besonderen Geruch ausgezeichnet und finden deshalb in der Parfümerie eine ausgedehnte Verwendung. Zur Gewinnung der Oele unterwirft man die Pflanzen der Destillation mit Wasser (bei hochsiedenden Oelen unter Zusatz von Kochsalz) und fängt das Destillat in sog. florentiner Flaschen auf, d. h. Flaschen mit einem vom Boden aufsteigenden Ableitungsrohre. Während sich in der Flasche das specifisch leichte Oel ansammelt, fliefst aus dem Seitenrohre das Wasser ab. Bei einigen ölreichen Pflanzen (Aurantieen) gewinnt man das

ätherische Oel durch Pressen (Bergamottöl, Citronenöl u. s. w.). Sind die Pflanzen sehr arm an Riechstoffen, so werden sie mit Fetten, oder besser mit Paraffin ausgezogen. Die Riechstoffe gehen dann in das Paraffin über und können demselben durch Ausschütteln mit Alkohol entzogen werden. Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist eine sehr wechselnde. Am häufigsten kommen in denselben Terpene $C_{10}H_{16}$ vor; manche Oele bestehen nur aus Terpenen. Völlig terpenfreie Oele sind sehr selten (Rosenöl). Die neben den Terpenen in den Oelen vorkommenden Körper gehören den verschiedensten Körperklassen an: Phenole sind im Thymianöl, Kümmelöl und Nelkenöl enthalten, ein Keton im Rautenöl, ein Aldehyd im Zimmtöl, eine Säure im Baldrianöl, zusammengesetzte Aether im Römischkamillenöl u. s. w. Die terpenhaltigen Oele absorbiren meist sehr leicht Sauerstoff an der Luft und verharzen. Ein Zusatz von Alkohol macht die Oele haltbarer; man begegnet daher häufig einem Alkoholgehalt in den käuflichen, ätherischen Oelen. Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — Stearoptene — aus, die flüssigen Anheifsen dann Elaeoptene.

1. Das Oel der Früchte von **Angelica Archangelica** *L.* besteht wesentlich aus einem citronenartig riechendem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172,5°; spec. Gew. = 0,8487) und hält daneben, wahrscheinlich im freien Zustande, Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ und Oxymyristinsäure $C_{14}H_{28}O_3$ (R. Müller, *B.* 14, 2476). Nach Naudin (*Bl.* 37, 108) sieden 70 % des Angelikaöls bei 174—184°, 25 % bei 184—330°. Ueber 330° geht ein blaues Oel über. Das Hauptprodukt, Terebangelen $C_{10}H_{16}$, erhält man rein durch Destillation im Vacuum. Es siedet bei 175° und bei 22 mm bei 87°. Spec. Gew. = 0,838 bei 0°. $[\alpha]_D = +25,16°$. Polymerisirt sich beim Erhitzen im Vacuum, im Rohr auf 100° und auch durch Erwärmen mit Natrium auf 100°. Liefert mit Chlor oder Brom Cymol.

2. **Baldrianöl** (Oleum valerianae). *Darstellung.* Durch Destillation der klein geschnittenen Wurzel von Valeriana officinalis *L.* mit Wasser. — Bestandtheile (Bruylants, *B.* 11, 452): ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°; giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$), flüssiges Borneol $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—215°), die Ameisen-, Essig- und Isovaleriansäureester des Borneols (Siedep.: 225—260°), Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.: 285—290°).

3. **Cascarillöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Rinde von Croton Elateria *Schw.* mit Wasser. — Hält ein bei 172° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,862 und daneben einen höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper (Völckel, *A.* 35, 307).

4. **Cedernöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser (Walter, *A.* 39, 247; 48, 35). — Hält Cedren $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 264—268°) und Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ (Siedep.: 282°).

5. Das Oel aus den Samen von **Cicuta virosa** hat genau die gleiche Zusammensetzung wie das Römischkümmelöl (S. 1784) (Trapp, *J.* 1858, 444).

6. **Cubebenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Cubeben (Früchte von Piper Cubeba). — Bestandtheile (Oglialoro, *B.* 8, 1357): 1. wenig eines Terpens $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 158—163°; linksdrehend. — 2. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 264—265°; spec. Gew. = 0,9289 bei 0°. Linksdrehend. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, die bei 118° schmilzt und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das ursprüngliche Sesquiterpen regenerirt. — 3. ein bei 262—263° siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (?), der sich nicht mit HCl verbindet.

Nach Schmidt (*Z.* 1870, 189) soll das Oel frischer Cubeben aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 220 und 250° bestehen. Im Oele aus alten Cubeben ist aufserdem noch Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ enthalten.

Copaivaöl verhält sich gegen HJ wie Cubeben (S. 1777) (Berthelot).

7. **Dillöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Früchte von Anethum graveolens *L.* mit Wasser. — Hält 10% eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°), 60% eines Terpens vom Siedep.: 170—175° (vrgl. Gladstone, *J.* 1863, 545; 1872, 813) und 30% Carvol (Nietzki, *J.* 1874, 919).

8. **Eucalyptusöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der frischen Blätter von Eucalyptus globulus *Lab.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$, Eucalypten $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—175°), wenig eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150—151°) und Eucalyptol $C_{10}H_{18}O$ (Faust, Homeyer, *B.* 7, 63 u. 1429; vrgl. Cloëz, *A.* 154, 372).

Aus australischem Eucalyptusöl (v. E. odorata oder E. amygdalina?) erhielten Pfaff und Oppenheim (*B.* 7, 626) ein bei 172—175° siedendes Eucalypten $C_{10}H_{16}$, das kein Terpinhydrat lieferte, aber durch Behandeln mit Jod in Cymol überging.

Das Oel der Blätter von Eucalyptus resinifera besteht hauptsächlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$; das Oel aus E. oleosa ist dem Cajeputöl ähnlich (Gladstone, *J.* 1863, 548).

9. Fenchelöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Früchte von Anethum Foeniculum *L.* mit Wasser. — Hält ein bei 185—190° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und Anethol $C_{10}H_{12}O$ (CAHOURS, *A.* 41, 75).

10. Gaultheriaöl (Wintergrünöl). *Darstellung.* Durch Destillation des Krautes von Gaultheria procumbens *L.* (New-Jersey). — Besteht aus Gaultherilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und Salicylsäuremethylester (CAHOURS, *A.* 52, 331). Verhalten des Oeles: PROCTER, *A.* 48, 66.

11. Heracleumöl. Das Oel aus den Früchten von Heracleum giganteum besteht aus Essigsäureoktylester, Buttersäurehexylester (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193) und Buttersäureäthylester (GUTHZEIT, *A.* 177, 344).

Das Oel der Früchte von Heracleum Spondylium enthält den Essig- und Capronsäureester des Aethylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 1), Buttersäureäthylester, wenig Hexylacetat und wenig Oktylester der Caprinsäure und Laurinsäure (MÖSLINGER, *A.* 185, 48).

12. Römischkamillenöl — s. S. 367.

13. Knoblauchöl. *Darstellung.* Durch Destillation der zerstofsenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser. — Hält Allylrhodanid $C_3H_5.CNS$ (WERTHEIM, *A.* 51, 289) und daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° siedet (WRIGHT, BECKETT, *J.* 1876, 398). Dasselbe liefert mit Brom einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

14. Kümmelöl (Oleum carvi). *Darstellung.* Aus den Früchten von Carum Carvi *L.* — Hält Carven $C_{10}H_{16}$ und Carvol $C_{10}H_{13}.OH$ (VÖLCKEL, *A.* 80, 246). Das Carven siedet bei 175—180°; spec. Gew. = 0,861 bei 15°. Mit HCl liefert es eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$, die bei 50,5° schmilzt und sich in Wasser und heifsem Weingeist leicht löst (SCHWEIZER, *A.* 40, 333). Carven siedet bei 176° und verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75). — Carvol, über erhitzten Zinkstaub geleitet, liefert Cymol und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), der aber verschieden von Carven ist; Carven giebt nämlich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) Essigsäure und Harze, der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aber Terephtalsäure (ARNDT, *B.* 1, 204).

15. Römischkümmelöl. *Darstellung.* Aus dem Samen von Cuminum Cyminum *L.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$ und Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70).

16. Lavendelöl. *Darstellung.* Aus den Blüthen von Lavandula officinalis *Chaix.* (Süd-Frankreich). — Hält gewöhnlichen Campher (DUMAS, *A.* 6, 248) und daneben ein Terpen, das bei 200—210° siedet und mit HCl eine unbeständige, flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert (LALLEMAND, *A.* 114, 198). Lavendelöl giebt beim Abdampfen mit alkoholischem Kali ein Harz $C_{20}H_{30}O_3$ (BARTH, *Z.* 1867, 509).

17. Oel aus dem Blättern und jungen Zweigspitzen (vor der Blüthe gesammelt) von **Ledum palustre** *L.* Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und ein bei 240—242° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$ (FRÖHDE, *J.* 1861, 692). Hält einen krystallisirten Körper $C_5H_8O_2$, der bei 101° schmilzt, bei 174° siedet, rechtsdrehend ist und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol löst (IWANOW, *J.* 1876, 909). Hält einen krystallisirten Körper $C_{28}H_{48}O$ (TRAPP, *B.* 8, 542).

18. Lorbeeröl. *Darstellung.* Aus den Früchten von Laurus nobilis *L.* — Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 164°; spec. Gew. = 0,908 bei 15°; linksdrehend; riecht nach Terpentinöl), — ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 250°; spec. Gew. = 0,925 bei 15°; linksdrehend) und Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (BLAS, *A.* 134, 1; vrgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 547).

Das Oel aus den Blättern des kalifornischen Lorbeers (Onodaphne californica. Laurus californica) hält Terpinol $C_{20}H_{34}O$ (Siedep.: 167—168°; Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0; wird von Natrium schwer angegriffen) und ein bei 215—216° siedendes Oel Umbellol $C_8H_{12}O$ (Dampfdichte = 4,4; ber. 4,3; riecht stark aromatisch; wird von Natrium heftig angegriffen) (STILLMAN, *B.* 13, 629).

19. Meisterwurzöl. *Darstellung.* Aus der Wurzel von Imperatoria ostruthium. — Siedet von 170—220°. Besteht aus Terpenen und Terpenhydraten (HIRZEL, *A.* 72, 313).

20. Menthaöl. Das Oel aus M. viridis hält ein „Stearopten" und ein bei 166° siedendes Terpen (spec. Gew. = 0,876) (KANE, *A.* 32, 286). Es enthält ein Terpen und einen mit Carvol $C_{10}H_{14}O$ isomeren Körper vom Siedep.: 225° und dem spec. Gew. = 0,9515 (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

21. Monardaöl. *Darstellung.* Aus Monarda punctata. — Hält Thymol $C_{10}H_{14}O$ und ein bei 176° siedendes Terpen (ARPPE, *A.* 58, 41).

22. Myrrhenöl. *Darstellung.* Durch Destillation von Myrrhenharz mit Wasser. — Siedet bei 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

Der bei 262—263° siedende Hauptantheil des Oeles entspricht der Formel $C_{22}H_{32}O$ (FLÜCKIGER, *B.* 9, 471).

23. Nelkenöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Gewürznelken (die noch geschlossenen, getrockneten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*) mit Wasser. — Hält Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° (cor.) siedet; spec. Gew. = 0,905 bei 15°; Dampfdichte = 7,7 (CHURCH, *J.* 1875, 853; vrgl. ETTLING, *A.* 9, 68; BRÜNING, *A.* 104. 205; WILLIAMS, *A.* 107. 242).

24. Das ätherische Oel der **Paracoto**-Rinde hält α-Paracoten $C_{12}H_{18}$ (S. 812), β-Paracoten $C_{11}H_{18}$ (S. 346), α-Paracotol $C_{15}H_{24}O$ (S. 1051), β-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (S. 1051) und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (S. 1051) (JOBST, HESSE, *A.* 199, 75).

25. Das Oel der Früchte von **Pastinaca** sativa hält Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 166, 80).

26. Pfefferkrautöl (von Satureja hortensis). Hält 20% Cymol, 30% Carvakrol, 50% Terpen und 0,1% eines Phenols, das nahezu denselben Siedepunkt besitzt wie Carvakrol, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Dieses Phenol wird der Lösung in 10-procentiger Natronlauge durch Aether nicht entzogen (Trennung von Carvakrol) und liefert ein bei 69° schmelzendes Phosphat. — Das Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet bei 178—180°: spec. Gew. = 0,855 bei 15° (JAHNS, *B.* 15, 816).

27. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Pilocarpus officinalis** besteht aus Pilocarpen $C_{10}H_{16}$ und einem bei 250—251° siedenden Oele, das nach einigen Tagen zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt (HARDY, *Bl.* 24, 498).

Das **Pilocarpen** ist flüssig; Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,852 bei 18°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +1,21°$. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$, die bei 49,5° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit Terpentinöldihydrochlorid. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ entsteht nicht.

28. Pimentöl. *Darstellung.* Aus den unreifen Früchten von Laurus Pimenta *L.* — Hält dieselben Bestandttheile wie Nelkenöl, nämlich ein bei 255° siedendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,98) und Eugenol (OESER, *A.* 131, 277).

29. Ptychotisöl. *Darstellung.* Aus den Samen von Ptychotis ajowan (Ostindien). — Hält Thymol und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 172° siedet; spec. Gew. = 0,854 bei 12°. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

30. Rautenöl. *Darstellung.* Aus dem frischen Kraute oder den Früchten von Ruta graveolens *L.* — Besteht wesentlich aus Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und hält daneben etwas des Ketons $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine Menge Terpen $C_{10}H_{16}$ (WILLIAMS, *A.* 107, 374; HALLWACHS, *A.* 113, 108).

31. Rosenöl. *Darstellung.* Wird im Orient aus den Blättern einiger Rosenarten, namentlich R. Damascena, gewonnen. Gewinnung des Rosenöls in Kaschmir und Indien: SCHLAGINTWEIT, *J.* 1875, 854. — Besteht aus einem geruchlosen Stearopten C_nH_{2n} und einem stark riechenden Elaeopten (BLANCHET, *A.* 7, 154; FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 126).

Das **Stearopten** C_nH_{2n} bildet undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 275° (F.) Wird bei 300° schwarz. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen; mit rauchender Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, neben wenig Oxalsäure und Buttersäure (F.)

Das durch Ausfrieren möglichst von Stearopten befreite **Elaeopten** geht beim Behandeln mit Zink und alkoholischer Salzsäure in das Stearopten des Rosenöles über (BAUR, *J.* 1872, 817).

32. Rosmarinöl (Oleum Anthos). *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute von Rosmarinus officinalis *L.* — Hält 80% eines Terpens $C_{10}H_{16}$, 6—8% gewöhnlichen Campher $C_{10}H_{16}O$ (LALLEMAND, *A.* 114, 197) und 4—5% Borneol (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944). — Das Terpen siedet bei 165° (vrgl. KANE, *A.* 32, 284); bei 157—160° (BRUYLANTS); ist linksdrehend, absorbirt Salzsäuregas, damit ein flüssiges Gemenge bildend, aus dem durch conc. Salpetersäure sich gewöhnliches, festes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ ausscheiden lässt.

33. Salveiöl. *Darstellung.* Aus den Blättern von Salvia officinalis *L.* — Hält ein bei 156° siedendes Terpen, ein bei 171° siedendes Terpen, Salviol $C_{10}H_{16}O$ und gewöhnlichen Campher $C_{10}H_{16}O$ (MUIR, *Soc.* 37, 678). Im frischen Oel waltet das Terpen (Siedep.: 156°) vor; durch Stehenlassen nimmt die Menge an Salviol und dann an Campher zu. Das Oel aus englischen Blättern hält daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°).

Das **Terpen** (Siedep.: 156°; spec. Gew. = 0,8635 bei 15°) ist linksdrehend. Es stimmt vollkommen mit französischem Terpentinöl überein. Beim Behandeln mit Brom

oder H_2SO_4 liefert es Cymol; mit NOCl giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ (Schmelzp.: 129°). Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen kleine Mengen Essig- und Terephtalsäure (MUIR, SIGIURA, *J.* 1877, 957; 1878, 980).

Das **Sesquiterpen** $C_{15}H_{24}$ bildet eine dickliche, dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit. Siedep.: 260°. Spec. Gew. = 0,9150 bei 15°. Liefert mit CrO_3 Essigsäure und Kohlensäure. Inaktiv.

Das **Salviol** $C_{10}H_{16}O$ ist flüssig, rechtsdrehend. Siedep.: 197—203°. Wird von HCl nicht angegriffen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt etwas Oxalsäure, Essigsäure und Campher. Mit P_2O_5 entsteht hauptsächlich ein bei 172° siedendes Terpen. Beim Destilliren mit Brom wird Campher erhalten, ebenso beim Behandeln mit Chromsäuregemisch (MUIR, SIGIURA, *J.* 1878, 980).

34. Santelöl. *Darstellung.* Durch Destillation von gelbem Santelholz (Santalum album *L.*; Bombay) mit Wasser. Ausbeute: 1,25—2,8 % vom Holz. — Besteht aus Santalol und viel mehr Santalal (CHAPOTEAUT, *Bl.* 37, 303).

1. **Santalol** $C_{15}H_{26}O$. Flüssig. Siedep.: 310°. Wird von P_2O_5 in Wasser und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep. 260°) zerlegt, das sich ganz wie das ätherische Oel des Copaivabalsams verhält.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{25}$. *Bildung.* Entsteht, neben einer bei 280—285° siedenden, flüssigen Verbindung $C_{30}H_{46}O$ (= $2C_{15}H_{24}O - H_2O$), beim Erhitzen von 2 Thln. rohem Santelöl mit 1 Thl. Eisessig auf 150° (CH.). — Flüssig. Siedep.: 298°. Riecht fruchtartig.

2. **Santalal** $C_{15}H_{24}O$. Flüssig. Siedep.: 300°. Wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ (Siedep.; 245°) zerlegt (CH.).

Erhitzt man rohes Santelöl auf 310°, so liefert es die 3 Verbindungen $C_{20}H_{30}O$, $C_{40}H_{62}O_3$ (dickflüssig, Siedep.: 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (honigartig; siedet oberhalb 300°). Die Verbindung $C_{20}H_{30}O$ ist flüssig. Siedep.: 240°; wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—180°) zerlegt. — Beim Erhitzen von Santelöl mit HCl auf 125° wird ein bei 275° siedendes Chlorid u. a. Körper erhalten.

35. Sassafrasöl. *Darstellung.* Durch Destillation mit Wasser der Rinde oder des Holzes der Wurzel von Laurus Sassafras *L.* (Nordamerika). — Hält 10% Safren $C_{10}H_{16}$ und 90% Safrol (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88). — Das Safren siedet bei 155—157°; spec. Gew. = 0,8345 bei 0°; rechtsdrehend.

Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ bildet monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1876, 910), doch bleibt es leicht flüssig und hat dann ein spec. Gew. = 1,1141 bei 0° (G., R.) Siedep.: 228°; Dampfdichte = 5,9 (ber. 5,0) (ST.-ÈVRE, *A.* 52, 396); Siedep.: 231—233° (G., R.). Inaktiv; riecht nach Sassafrasöl. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten; wird von Benzoylchlorid und Natrium nicht angegriffen. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure. Bei der Einwirkung von Chlor soll etwas Campher $C_{10}H_{16}O$ entstehen (FALTIN, *A.* 87, 376).

Pentabromsafrol $C_{10}H_5Br_5O_2$ entsteht aus Safrol und überschüssigem Brom (G., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in 15 Thln. Chloroform.

36. Oel der Nadeln von **Sequoia gigantea** (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2205). Enthält wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, daneben Sequojen $C_{13}H_{10}$, ein Oel $C_{18}H_{20}O_3$ und sehr wenig eines Oeles vom Siedep.: 280—290°.

Das **Terpen** $C_{10}H_{16}$ siedet bei 155°; spec. Gew. = 0,8522 bei 15°. $[\alpha]_D = +23,8°$. Riecht terpentinartig. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Oel $C_{18}H_{20}O_3$. Siedep.: 227—230°. Spec. Gew. = 1,0450. Schwach rechtsdrehend. Riecht stark aromatisch, pfefferminzölartig. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff.

37. Spiköl (Oleum Spicae). Wird aus den Blüthen von Lavandula spica *Chaix.* bereitet und ist eine geringere Sorte Lavendelöl. — Hält ein bei 175° siedendes, rechtsdrehendes Terpen und gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, *A.* 114, 197). Aus dem Terpen kann eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ dargestellt werden, identisch mit dem gewöhnlichen Terpenhydrochlorid. Das Terpen des Spiköls siedet bei 158° und verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75).

38. Thymianöl. *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute des Gartenthymians (Thymus vulgaris *L.*). — Hält Thymen $C_{10}H_{16}$, Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ und etwas Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A.* 102, 119). — Das Thymen siedet bei 160—165°; spec. Gew. = 0,868 bei 20°. Linksdrehend.

CCXXV. Kautschuk und Guttapercha.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

1. **Kautschuk** findet sich wohl in allen Milchsaft führenden Pflanzen (Euphorbiaceen u. a.), in den europäischen Arten aber in einer so geringen Menge, dass sich seine Gewinnung nicht lohnt. In gröfserer Menge findet sich Kautschuk in den tropischen und subtropischen Euphorbiaceen, Apocyneen, Asclepiadeen, Sapoteen, Lobeliaceen und Artocarpeen. — In Brasilien gewinnt man den Kautschuk aus Siphonia elastica. Der Stamm dieser Bäume wird angeschnitten, der ausfliefsende Milchsaft gesammelt und auf thönerne, kugelförmige Formen gestrichen, die man am Feuer trocknet. Ist die aufgetragene Schicht fest geworden, so wird neuerdings Michsaft aufgetragen, wieder getrocknet u. s. f., bis eine genügend dicke Schicht entsteht. Dann zerschlägt man das Thongefäfs oder schneidet die Kautschukschicht ab. — In St. Salvador lässt man den mit Wasser verdünnten Milchsaft 24 Stunden an der Luft stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kautschukmasse durch Zusatz von etwas Alaun zum Erhärten, presst und trocknet sie. — In Indien gewinnt man den Kautschuk aus Ficus elastica; der Kautschuk aus F. religiosa und F. indica ist geringer. Alte Bäume (von F. elastica) geben mehr Milchsaft als junge; der Saft liefert etwa 30% Kautschuk. Der indische Kautschuk wird in flachen Behältern getrocknet und kommt daher in Platten in den Handel. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Gerinnen des Milchsaftes verhindert und kann auf diese Weise der Milchsaft conservirt werden. Die beste Sorte Kautschuk heifst Parakautschuk und wird in Brasilien von August bis Februar gewonnen; Kautschuk zweiter Qualität wird von den Ulébäumen geliefert (Artocarpeen, vom Golf von Mexiko bis Guayaquil wachsend), Guatemalakautschuk ist die geringste Sorte (*J.* 1873, 1101). Zusammensetzung des Milchsaftes von Ficus elastica: ADRIANI, *J.* 1850, 520.

Der Kautschuk ist im natürlichen Zustande weifs. Die gelbe bis braune Farbe des rohen Kautschuks rührt vom Trocknen her, weil dieses zuweilen über freiem Feuer geschieht. Der rohe Kautschuk hält etwas Albumin, Fett, ätherisches Oel und Farbstoffe. Alle diese Beimengungen lassen sich durch aufeinander folgendes Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether gröfstentheils entfernen. Das dann ungelöst Bleibende wird durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol völlig gereinigt. Der so erhaltene farblose Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1850, 521; 1860, 496). — Reiner Kautschuk löst sich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Terpentinöl (ADRIANI), am besten aber in einem Gemisch aus 6—8 Thln. absolutem Alkohol und 100 Thln. CS_2 (PAYEN, *J.* 1852, 640). Kautschuk löst sich sehr leicht in geschmolzenem Naphtalin (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). — Kautschuk absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird dadurch spröde. Je dünner eine Kautschukschicht ist, um so mehr absorbirt sie Sauerstoff. ADRIANI (*J.* 1860, 496) fand in sprödem Kautschuk: C = 78,3; H = 10,3; O = 11,4; SPILLER (*J.* 1865, 575) in einer 6 Jahr alten Kautschukschicht: C = 64,0; H = 8,5; O = 27,5. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt besonders rasch am Lichte, bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (MÜLLER, *J.* 1865, 576). Kautschukröhren und Stöpsel werden deshalb am besten unter Wasser in undurchsichtigem Thongefäfsen aufbewahrt). [Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kisten (HEMPEL, *B.* 15, 914). Hart gewordene Kautschuckgegenstände bringt man auf einige Zeit in Schwefelkohlenstoffdampf und dann in Glasbüchsen, in welchem sich ein Gefäss mit Petroleum befindet (HEMPEL)]. Wird eine dünne Kautschukplatte (erhalten durch Uebergiefsen von Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol) unter einem Negativ belichtet und dann auf einen lithographischen Stein übertragen, so erhält dieser die Fähigkeit, an der belichteten Stelle Druckerschwärze anzunehmen (SIMPSON, *J.* 1871, 1126). Belichteter Kautschuk ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Terpentinöl. — Kautschuk ist in dünnen Schichten porös. Er enthält kleine Höhlungen, deren Lumen im vulkanisirten Kautschuk verringert ist (PAYEN, *J.* 1871, 45). Durch einen Ueberzug von in Theer gelöstem Asphalt wird Kautschuk ganz undurchdringlich (ARONSTEIN, SIRKS, *J.* 1866, 52; vrgl. GRAHAM, *J.* 1866, 45). — Kautschuk absorbirt sehr rasch Aethylen und Benzol. Leuchtgas durch Kautschukröhren geleitet verliert stark an Leuchtkraft (ZULKOWSKY, *B.* 5, 759). — Bei der trocknen Destillation des Kautschuks werden Isopren C_5H_8, Kautschin $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{15}H_{24}$ erhalten. — Beim Erhitzen von Kautschuk oder Gutterpercha mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280° entstehen zähe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (?), die oberhalb 350° unzersetzt sieden (BERTHELOT, *Bl.* 11, 33).

Allgemeines Verhalten des Kautschuks: PAYEN, *J.* 1852, 637.

Vulkanisirter Kautschuk. Durch Behandeln mit Schwefel erlangt der Kaut-

schuk die Fähigkeit, innerhalb weiter Temperaturgrenzen seine Elasticität zu bewahren, in hohem Grade dem Zusammendrücken zu widerstehen und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des reinen Kautschuks wenig oder gar nicht zu lösen. Diese Behandlung (das Vulcanisiren) wird entweder mit Schwefel (HANCOK) oder mit einem Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 (PARKES, *J.* 1847/48, 743) vorgenommen. Nach dem ersten Verfahren wird der rohe Kautschuk wiederholt mit Schwefelblumen durchknetet und dann einer bestimmten Hitze ausgesetzt. Im anderen Falle taucht man die zu vulkanisirenden Gegenstände in das Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 und erhitzt. Die reinsten Kautschukartikel bestehen nur aus Schwefel und Kautschuk. Zu den gewöhnlicheren Artikeln wird noch Bleiglätte oder Zinkweiſs, zuweilen auch noch Harz hinzugefügt. Das Färben der Kautschukwaaren geschieht durch Kienruſs (Ueberschuhe) und Schwefelantimon (rothe Kautschukröhren). Zu den Gegenständen aus Hartgummi kommen noch feste Stoffe (Thon, Kreide u. s. w.). Frische Schnittflächen des Kautschuks haften aneinander. Kautschukröhren werden daher, zum Theil, dadurch hergestellt, dass Kautschukstreifen über einen Draht gelegt und dann abgeschnitten werden. Die frischen Schnittflächen bestreicht man auſserdem mit Ligroïn, wodurch sie beim Aneinanderfügen noch leichter zusammenkleben. Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha: BLOSSOM, *Amer. Chemist* 2, 81, 137, 173 u. flg.

Im Gabonkautschuk, der von groſsen Lianen stammt, findet sich Dambosedimethyläther $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$ (S. 572). Der Borneokautschuk (von Urceola elastica?) hält Dambosemono- und Dimethyläther (S. 571); im Kautschuk von Madagaskar ist Matezit (S. 572) enthalten.

2. Guttapercha findet sich im Pflanzenreiche seltener als Kautschuk. Man hat sie bis jetzt nur im Milchsafte der Sapoteen aufgefunden, besonders in Isonandra gutta (Indien, Sundainseln). Der frische Guttaperchasaft scheidet seine festen Bestandtheile nicht, wie die Kautschukmilch, an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Gewinnung der Guttapercha auf Malacca: COTTERELL, *J.* 1874, 1196.

Die rohe Guttapercha besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Körpern. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, dann durch Lösen in Terpentinöl, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol und Fällen mit Alkohol kann reine Guttapercha erhalten werden. Dieselbe entspricht dann der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1860, 496; HOFMANN, *A.* 115, 97; vgl. SOUBEIRAN, *J.* 1847/48, 744). Die reine Guttapercha ist weiſs, unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kaltem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und in heiſsem Terpentinöl und Benzol (PAYEN, *J.* 1852, 645). Die reine Gutta kann auch durch Auskochen der, vorher mit Wasser und Salzsäure gereinigten, Guttapercha mit Aether erhalten werden (BAUMHAUER, *J.* 1859, 518). Sie ist weiſs, sintert bei 100° zusammen und fängt bei 150° an zu schmelzen. Sie ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich. Von ozonisirtem Sauerstoff und salzsaurem Gase wird sie heftig angegriffen. An der Luft und an der Sonne unterliegt Guttapercha denselben Veränderungen wie Kautschuk, nur oxydirt sie sich noch rascher als dieser (ADRIANI, *J.* 1860, 496). In der Guttapercha, welche in Ostindien zu Telegraphenleitungen benutzt worden und völlig unbrauchbar geworden war, fand HOFMANN (*A.* 115, 297) zwei in Alkohol lösliche Harze (mit 22,2 und 27,9% Sauerstoff). Der Rest war in Aether löslich und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$. Die spröde gewordene Guttapercha ist nur theilweise in CS_2 löslich (PAYEN, *J.* 1859, 519). Unter Wasser hält sich die Guttapercha unverändert; bei Abschluss des Lichts sogar ziemlich lange an der Luft. Im Sonnenlicht erfolgt aber rasch Oxydation. Der oxydirte Theil der Guttapercha ist unlöslich in Benzol (MILLER, *J.* 1865, 576). Bei der trocknen Destillation liefert Guttapercha dieselben Produkte wie Kautschuk.

Durch Auskochen von Guttapercha mit absolutem Alkohol isolirte PAYEN (*J.* 1852, 643) zwei Substanzen: Alban und Fluavil, von denen kalter absoluter Alkohol nur Fluavil aufnimmt. Das Alban ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und scheidet sich aus der Lösung in $CHCl_3$ oder Aether krystallinisch ab. Es beginnt bei 160° zu schmelzen. — Das Fluavil ist amorph, harzig; löst sich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Es wird bei 50° teigartig und ist bei 100—110° flüssig. In ostindischer Guttapercha fand OUDEMANS (*J.* 1859, 517) reichlich Alban, in der Guttapercha aus Surinam aber nur sehr wenig. O. giebt dem Alban die Formel $C_{10}H_{16}O$ und bei 130° $C_{20}H_{30}O$; es schmilzt bei 140°. 1000 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 5,1 und beim Kochen 54 Thle. Alban. Das Fluavil schmilzt nach O. bei 42° und entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O$. Nach BAUMHAUER ist die Guttapercha ein Gemenge von Gutta $(C_{10}H_{16})^x$ und von Oxyden $C_{10}H_{16}O_x$.

Die Verarbeitung der Guttapercha erfolgt ähnlich wie beim Kautschuk, doch dient

dieselbe wesentlich zur Darstellung von harten Gegenständen. Sie wird auch mit Kautschuk gemischt verwendet. Da sie von Flussäure nicht angegriffen wird (STAEDELER, *A.* 87, 137), so werden zum Aufbewahren und Versenden dieser Säure ausschließlich Flaschen aus Guttapercha benutzt.

3. Balata. Wird aus dem Milchsafte von Sapoti Mülleri *Blek.* (dem Bully-tree Guianas) gewonnen. Der eingetrocknete Milchsaft dieses Baumes ist sauerstoffhaltig (C = 81,3%; H = 10,2%; O = 8,5%), die daraus dargestellte reine Balata entspricht aber der Formel $C_{10}H_{16}$ (SPERLICH, *J.* 1869, 789). Die Verwendung der Balata ist jener der Guttapercha ähnlich; man benutzt sie zu chirurgischen Apparaten, als Isolator für elektrische Apparate u. s. w.

CCXXVI. Harze und Balsame.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs).

Die Harze gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie finden sich fast in allen Abtheilungen des Pflanzenreiches, und zwar in den Zellen, entweder als Antheil der Zellwand oder im Zellinhalte. Es sind Produkte der regressiven Stoffmetamorphose. Die Harze entstehen meist in der Rinde der Pflanzen, und sie ergießen sich dann entweder über deren Oberfläche, oder sie sammeln sich im Innern des betreffenden Pflanzentheils an. Oft finden sich die Harze mit ätherischen Oelen in den Pflanzen, und sehr viele ätherische Oele verharzen an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in feste Körper übergehen. In den Pflanzen findet dieser Process nicht statt, dort gehen, umgekehrt, die Oele durch Reduktion aus den Harzen hervor (WIESNER, *J.* 1865, 627). — Harze können auch künstlich dargestellt werden. So wandeln sich Aldehyde, mit KOH oder P_2O_5 in Berührung, in Harze um. Terpentin-, Wachholder-, Lanvendelöl und auch Campher liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Harze (BARTH, *Z.* 1867, 508). Aus dem Terpentin- und Lavendelöl entsteht das Harz $C_{30}H_{30}O_3$, aus Campher und Wachholderöl das Harz $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Harze sind fest, amorph und meist von glasartigem Bruche. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol; die alkoholische Lösung reagirt oft sauer. Die Harze lösen sich zum Theil in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen, die sich wie Seifen verhalten (Harzseifen). Die Lösungen der Harzseifen werden durch Metallsalze gefällt. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden durch Reiben elektrisch. Durch Schmelzen mit Kali sind aus den Harzen eine Reihe organischer Verbindungen isolirt worden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 265; 138, 61; 139, 77). Nur diejenigen Harze, welche offenbar mit den Terpenen in näherer Verbindung stehen, wie Dammar, Sandarak, Mastix, Weihrauch, widerstehen der Wirkung des schmelzenden Kalis.

Die Gemenge von Harz und ätherischem Oel heißen Balsame. Als Gummiharze bezeichnet man die Gemenge von Harzen und Gummi (Bassorin, Arabinsäure). Sie enthalten ebenfalls zuweilen ätherische Oele.

Die Harze finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Firnissen (Politur), Siegellack, Harzseifen (zum Leimen des Papiers); man verwendet sie in der Medicin, Parfümerie u. s. w. — Untersuchung der Harze: ROSE, *A.* 13, 174; JOHNSTON, *A.* 44, 328. — Gesetze der Bildung der Harze: HELDT, *A.* 63, 48. — Gang der qualitativen Analyse von Harzen: HIRSCHSOHN, *Fr.* 17, 256.

1. Ammoniakgummi. Ist der eingetrocknete, freiwillig ausfließende Milchsaft von Dorema Ammoniacum *Don.* (Persien). Officinell. — Hält sauerstoffhaltige Harze (JOHNSTON), Gummi, 55—66% in Aether und Ligroïn lösliche Harze, 3% Asche u. s. w. (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Protokatechusäure. Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Beim Erhitzen mit 10 Thln. Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (Siedep.: 235°) und daneben m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther $C_2H_5.C_6H_4.OCH_3$ (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Bestandtheile des afrikanischen Ammoniakgummi: Harz = 67,8%; Gummi = 9,0%; Bassorin und Unlösliches = 18,9%; Wasser und ätherisches Oel = 4,3% (MOSS, *J.* 1873, 867).

2. Animeharz. Stammt von Hymenaea Courbaril *L.* (?) (Südamerika). Kommt meist von Westindien. — Bestandtheile: LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 314.

3. Arbol-a-brea-Harz. Stammt von Canarium album (?) (Philippinen). — Hält 7½%

eines flüchtigen Oeles, Amyrin (identisch mit dem Produkt aus Elemiharz) und drei krystallisirte Körper: Breïn, Bryoïdin und Breïdin (BAUP, *J.* 1851, 528).

4. **Asa foetida** (Stinkasant, Teufelsdreck). Ist der aus Einschnitten in die Wurzel von Ferula Asa foetida *L.* (Scorodosma foetidum *Bunge*) austretende und an der Luft erhärtende Milchsaft (Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen). Officinell. — Bestandtheile: Gummi, Harz und ätherisches Oel (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). Alkohol löst nur das Harz sammt dem Oele. — Zusammensetzung des Harzes: JOHNSTON. Das Harz hält Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$. Es liefert bei der trocknen Destillation Umbelliferon, neben gefärbten Oelen, und beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Protokatechusäure.

Der heftige Geruch des rohen Harzes rührt von dem flüchtigen Oele her, das schwefelhaltig ist, bei 135—140° unter Zersetzung siedet, sich nicht unbedeutend in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löst. Es scheint ein Gemenge von $C_{12}H_{22}S$ und $C_{12}H_{22}S_2$ zu sein (HLASIWETZ). Die alkoholische Lösung des rohen Oeles giebt mit $PtCl_4$ gelbe bis braune Niederschläge, mit $HgCl_2$ weiſse Niederschläge, welche sich theilweise aus Alkohol krystallinisch erhalten lassen. Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel heftig oxydirend ein und erzeugt Essig-, Propion- und Oxalsäure.

5. **Bdellium.** Stammt von Balsamodendron africanum *Arn.* — Zusammensetzung: JOHNSTON.

6. **Benzoëharz.** Flieſst freiwillig und aus Einschnitten in die Rinde von Benzoïn officinale *Hayne* (Hinterindien) aus. Man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbenzoë (die ausgesuchten Mandeln als „Benzoë in lacrimis") und Penang- oder Sumatrabenzoë. Anwendung in der Medicin (Darstellung von Benzoësäure) und zu kosmetischen und Räuchermitteln. Die Siambenzoë enthält nur Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimmtsäure, neben Benzoësäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 113; 119, 136). ASCHOFF (*J.* 1861, 400) fand in Sumatrabenzoë nur Zimmtsäure. Diese Säure ist auch in der Singaporebenzoë enthalten (WIESNER, *J.* 1872, 1060). THEEGARTEN (*J.* 1874, 922) fand in Siambenzoë nur Benzoësäure, in Sumatrabenzoë vorwiegend Zimmtsäure. Letztere enthielt auſserdem ein flüchtiges Oel C_nH_{2n-8} (?), das bei längerem Erhitzen auf 200° fest wurde.

Aus dem Benzoëharz lassen sich 3 Harze isolieren. Kocht man das Harz mit Sodalösung, so geht γ-Harz (neben Benzoësäure) in Lösung. Zurück bleiben α- und β-Harz, die man durch Aether trennt. Aether löst nur das α-Harz (VAN DER VLIET, *A.* 34, 177).

Das **α-Harz** ist unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Hält C = 71,9%; H = 7,2%.

β-Harz. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkohol. Hält C = 70,4%; H = 6,7%.

γ-Harz. Entsteht auch bei längerem Kochen von α-Harz mit Kaliumcarbonat. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. Hält C = 74,4%; H = 8,5%.

Durch Behandeln des Benzoëharzes mit Kalk, alkoholischem Kali, sowie durch Fällen einer alkalischen Lösung mit Bleizucker, hat JOHNSTON verschiedene Harze dargestellt. Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali entstehen Benzoësäure, Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure und Brenzkatechin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden Toluol, wenig o-Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten (CIAMICIAN, *B.* 11, 274).

7. **Canadabalsam.** Stammt von Abies balsamea *Marsh.* (Pinus balsamea *L.*) (Nordamerika). Hält bis zu 24% eines linksdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das bei 167° siedet und mit HCl eine krystallisirte Verbindung liefert. Das Harz ist zu $^4/_5$ in kochendem Alkohol löslich (FLÜCKIGER, *N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 384).

8. **Copaïvabalsam.** Flieſst durch Einschnitte in die Stämme von Copaifera multijuga *Hayne* aus (Brasilien); der Parabalsam ist der geschätzteste; von geringerem Werthe ist der Maracaibobalsam. Officinell. Hält ein ätherisches Oel (s. Copaivaöl S. 1780), Capaivasäure $C_{20}H_{30}O_2$ und Harze. Der Gehalt an flüchtigem Oel schwankt zwischen 31—80% (PROCTER, *J.* 1851, 528). — Löslichkeit des Balsams in Alkohol und Verhalten: FLÜCKIGER, *J.* 1867, 728. Copaivabalsam löst sich völlig in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Ricinusöl) (WAYNE, *J.* 1874, 1039). — Verhalten des Balsams gegen Kalk und Magnesia: ROUSSIN, *J.* 1865, 573. Die amorphen Harze des Copaïnbalsams sind bis jetzt nicht untersucht.

Aus einem älteren Balsam hatte sich beim Stehen eine krystallinische Säure $C_{20}H_{28}O_3$ (Oxycopaivasäure) abgeschieden, die sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether (FEHLING, *A.* 40, 110). Von conc. Salpetersäure wurde sie in eine zerflieſsliche Säure und in ein Harz übergeführt. Aus der ammoniakalischen Lösung der Oxycopaivasäure fielen auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung Niederschläge $Pb(C_{20}H_{27}O_3)_2$ und $Ag.C_{20}H_{27}O_3$ aus.

Im Maracaibobalsam fand STRAUSS (*A.* 148, 148) ein Oel $C_{20}H_{32}$ und Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$. — BRIX (*M.* 2, 507) fand im Maracaibobalsam: ein Terpen $C_{20}H_{32}$, drei amorphe Harze von schwach sauren Eigenschaften und eine höchst geringe Menge einer krystallisirten Säure (Metacopaivasäure?).

9. Copal. Man unterscheidet folgende Sorten Copal: 1. Ostafrikanischer. Findet sich in den jüngern Erdschichten an der Ostküste Afrikas und wird dort ausgegraben. Da er über Ostindien nach Europa gebracht wird, so heifst er auch ostindischer Copal. Er stammt von Trachilobiumarten her (?). — 2. Westafrikanischer. Die Westküsten Afrikas sind noch reicher an Copal als die Ostküsten. Abstammung unbekannt. — 3. Kauriecopal. Fliefst aus den Zweigen und Stämmen von Dammara australis *Don.* aus (Neuseeland). — 4. Südamerikanischer. Stammt durchweg von noch lebenden Bäumen ab, meist von Hymenaea Courbaril. — Analysen von Bombaycopal: FILHOL, *A.* 44, 323; SCHIBLER, *A.* 113, 339.

Aus afrikanischem Copal isolirte UNVERDORBEN (*Berz. Jahresb.* 11, 265) 5 Harze, indem er Copal nach einander der Behandlung unterwarf mit: 1. Alkohol von 67%, der α- und β-Harz aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Kupferacetat beide Harze gefällt, allein nur das Kupfersalz des α-Harzes ist in Aether löslich. 2. Mit absolutem Alkohol. Dieser löst noch α- und β- und nebenbei γ-Harz. Durch viel überschüssige, concentrirte Kalilauge werden aus dieser Lösung nur β- und γ-Harz gefällt. Der Niederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und aus den freien Harzen durch absoluten Alkohol das β-Harz ausgezogen. 3. Was sich in absolutem Alkohol nicht löst, wird mit $\frac{1}{2}$ Thl. KOH und Alkohol von 76% gekocht. Hierdurch wird noch γ-Harz ausgezogen. 4. Der nach der Behandlung mit alkolischem Kali bleibende Rest giebt an Alkohol von 25% das Kaliumsalz des δ-Harzes ab und hinterlässt ε-Harz. — FILHOL fand UNVERDORBEN's Resultate bestätigt und erhielt für α-Harz die Formel $C_{40}H_{62}O_5$. Es löst sich in absolutem Alkohol und in Alkohol von 72%, sowie in Aether. — Das β-Harz (C = 77,0%; H = 10,0%) ist weich, schmilzt unter 100° und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl. — Das γ-Harz $C_{40}H_{62}O_8$ ist pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Aether. — Das δ-Harz schmilzt erst in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Das ε-Harz $C_{40}H_{62}O_2$ ist indifferent, hart und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Destillation von Copal geht ein Oel über, das zur Hälfte aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, welches bei 160—165° siedet; spec. Gew. = 0,965 bei 10°. Es verhält sich ganz wie das Terpen im Bernsteinöl. Die höher siedenden Antheile des Copalöles sind sauerstoffhaltig; das rohe Oel hält aufserdem eine in Wasser lösliche Säure (SCHIBLER, *A.* 113, 338). Die Copale, besonders die harten, afrikanischen Sorten, finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Lacken. Der frische Copal ist schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., bleibt derselbe aber als feines Pulver $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ Jahr an der Luft liegen, oder schmilzt man ihn einige Zeit, so wird er bedeutend löslicher. Während des Liegens an der Luft absorbirt der Copal Sauerstoff. Nach VIOLETTE (*J.* 1866, 626) wird der Copal in Äther, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen auch dann löslich, wenn er im verschlossenen Gefäfs auf 350—400° erhitzt wird.

Der Kauriecopal (in England zur Firnissbereitung benutzt) hält Gummi und Harze, die sich zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether lösen. Wird von Chlor, Brom und conc. Salpetersäure heftig angegriffen (MUIR, *J.* 1874, 923). — Nach THOMSON (*A.* 47, 351) entspricht der Kauriecopal der Formel $C_{40}H_{62}O_6$. Durch Alkohol wird ihm **Dammarsäure** $C_{40}H_{62}O_7$ entzogen, die nach längerem Stehen krystallinisch-körnig wird. Ungelöst bleibt **Dammaran** $C_{40}H_{62}O_6$, das sich nicht in wässrigem Alkohol, aber in absolutem Alkohol und Terpentinöl löst. Beim Destilliren des Kauriecopals geht ein Oel $C_{10}H_{16}$ über; ein solches entsteht auch bei der Destillation mit Kalk (TH.). Durch Destillation mit Wasser liefert Kauriecopal ein Oel, das fast ausschliefslich aus einem **Terpen** $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 157—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 18°; sehr schwach linksdrehend) besteht (RENNIE, *Soc.* 39, 240).

10. Dammarharz. Fliefst freiwillig oder durch Einschnitte aus einer Conifere, Dammara orientalis *Lamb.* aus (Amboïna). Wird zur Lackbereitung benutzt.

Durch successives Behandeln mit schwachem Alkohol (wobei 36% Dammarylsäurehydrat gelöst wurden), absolutem Alkohol (wodurch 43% Dammarylsäure gelöst wurden) und mit Aether (welcher 13% Dammaryl aufnahm) trennte DULK (*J.* 1847/48, 740) die Bestandtheile des Dammarharzes.

Dammarylsäurehydrat $C_{45}H_{74}O_4$ ist ein weiches Pulver. Schmelzp.: 56°. Röthet schwach Lackmus. — Dammarylsäure $C_{45}H_{72}O_3$ schmilzt bei 60° und röthet Lackmus stärker. — Das **Dammaryl** $C_{45}H_{72}$ (= $xC_{10}H_{16}$) ist amorph und schmilzt bei 190°.

Nach FRANCHIMONT (*N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 919) kann aus Dammarharz durch

alkoholisches Kali ein amorphes **Salz** $K_2.C_{36}H_{58}O_5$ ausgezogen werden; aus dem Filtrat davon fällt HCl ein in Wasser lösliches **Pulver** $C_{36}H_{62}O_7$. Durch Eisessig wird aus dem Harz eine krystallisirte Verbindung ausgezogen. — Mit $KMnO_4$ entstehen aus Dammarharz Aldehyd, Essigsäure, Propion- und Buttersäure, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche zweibasische Säure $C_{20}H_{32}O_6$ u. a. Säuren. Mit Chlor entstehen die Körper $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; mit Brom erhält man $C_{20}H_{28}Br_4O_4$, mit Salpetersäure eine Nitrosäure $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure $(C_{36}H_{58})_2SO_8$.

11. Drachenblut. Wird durch Erhitzen der Früchte von Daemonorops Draco (Indien) dargestellt. Die breiige Harzmasse wird in Stangenform gebracht und mit verschiedenen Monocotylenblättern umhüllt. Anwendung zur Darstellung von Firnissen und rother Lacke. — Zusammensetzung des in Alkohol und Aether löslichen Antheiles des Drachenblutes: JOHNSTON. Liefert bei der trocknen Destillation Toluol, Styrol C_8H_8 (GLENARD, BOUDAULT, *A.* 48, 343; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 326). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (BLUMENAU, *A.* 67, 127). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Phloroglucin u. a. Körper gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283). Bei der Destillation von Stangendrachenblut mit Zinkstaub entstehen: Toluol, Aethylbenzol, Styrol ($^2/_3$ vom Gewichte des Harzes) und die Verbindungen $C_{11}H_{16}O$, $C_{18}H_{20}O$ und $C_{16}H_{20}O_2$, von denen nur die letztere in Kali löslich ist (BÖTSCH, *M.* 1, 609).

Verbindung $C_{11}H_{16}O$. Sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Oel. Siedep.: 214—215°. Dampfdichte = 5,5 (ber. = 5,6).

Verbindung $C_{18}H_{20}O$. Gelbliches Oel. Siedep.: 256—260°. Dampfdichte = 6,96 (ber. = 6,79). Wird von alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phtalsäure.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_2$. Entsteht nur in sehr kleiner Menge. Flüssig. Siedep.: 236—240°.

12. Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen Harze von verschiedener Abstammung im Handel vor. Officinell ist das Elemi von Jucatan und Mexiko. Es soll von Amyris Plumieri *D. C.* abstammen. Das Elemi von Rio stammt von Icica Icicariba *D. C.*; das Elemi von Guiana von Icica viridiflora *Lam.*, das Gomartharz (Martinique, Guadeloupe) von Bursera gummifera *L.* Die an ätherischem Oel reichen Elemiharze sind weich. — ROSE (*A.* 13, 192; 32, 297; 40, 307) isolirte aus dem Elemiharz einen krystallisirten und einen amorphen Körper (vrgl. HESS, *A.* 29, 136). JOHNSTON (*A.* 44, 338) trennte das Elemiharz in zwei krystallisirte Bestandtheile, von denen der eine in kaltem Alkohol leicht, der andere darin schwer löslich war. BAUP (*J.* 1851, 528) erhielt aus Elemiharz krystallisirtes **Amyrin** und krystallisirtes **Elemin.** Letzteres bildet dünne, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 200°, löst sich in 20 Thln. 88procentigen Alkohols in der Kälte, leichter in stärkerem Alkohol; löst sich in Aether. Unlöslich in Wasser. — Nach BURI (*J.* 1876, 911) kommt dem Amyrin die Formel $C_{25}H_{42}O$ zu ($C_{47}H_{78}O_2$ nach HESSE, *A.* 192, 180). Es krystallisirt in Nadeln; Schmelzp.: 177°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser; 100 Thle. Alkohol (von 92,5 %) lösen bei 16° 3,627 Thle. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Löslich in Vitriolöl. Wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

Acetylamyrin $C_{25}H_{41}(C_2H_3O)O$ [oder $C_{47}H_{76}(C_2H_3O)_2O_2$]. *Darstellung.* Aus Amyrin und Essigsäureanhydrid bei 150° (BURI).

Bromamyrin. Brom erzeugt aus Amyrin ein undeutlich krystallinisches Pulver (BURI), ein Gemenge von $C_{47}H_{75}Br_3O_2$ und $C_{47}H_{74}Br_4O_2$ (HESSE).

FLÜCKIGER (*J.* 1875, 860) zog aus Elemiharz, durch Alkohol von 22%, **Bryoïdin** $C_{20}H_{38}O_3$ (= $2C_{10}H_{18}.3H_2O$) aus, zurück blieb Amyrin. — Bryoïdin krystallisirt in glänzenden Prismen; Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt leicht. Löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Aether, Essigsäure und Glycerin, ziemlich schwer in Wasser. Durch trocknes Salzsäuregas wird es roth, blau und zuletzt grün.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Antheil des Elemiharzes giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Toluol, m- und p-Aethyltoluol und Aethylnaphtalin (CIAMICIAN, *B.* 11, 1344).

Im Harze von Icica heptaphylla *Aubl.* (Britisch-Guiana) auch Hyawagummi oder Conimaharz genannt, (dient als Weihrauch und zur Darstellung von Räucherkerzen) fanden STENHOUSE und GROVES (*A.* 180, 253) flüchtiges Conimen $C_{15}H_{24}$ und Jcacin $C_{15}H_{24}$.

Conimen $C_{15}H_{24}$ ist flüssig. Siedep.: 264°. Riecht angenehm aromatisch. Wird durch Vitriolöl polymerisirt.

Icacin $C_{46}H_{76}O$ (oder $C_{47}H_{78}O$ — HESSE, *A.* 192, 181) kann dem Harze durch starken Alkohol entzogen werden. Es wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und in wässriger Kalilauge; mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, CS_2 und in heifsem Benzol.

13. Eucalyptusharz. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Blätter von Eucalyptus globulus mit Alkohol (HARTZER, *B.* 9, 314). — Wird aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung des Harzes von Tannin u. s. w.). Giebt mit Vitriolöl eine carminrothe Lösung.

14. Euphorbium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera *Berg.* (Westafrika). Officinell. Hält 38% Harz, 22% Euphorbon, 18% Gummi, 12% äpfelsaure Salze und 10% anorganische Stoffe (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809).

Das nicht krystallinisch zu erhaltende **Harz** $C_{18}H_{22}O_2$ (?) scheint der Träger der „Schärfe" des Euphorbiums zu sein (identisch mit BUCHHEIM's Euphorbinsäureanhydrid? *J.* 1872, 801). Der in kaltem Alkohol lösliche Antheil des Euphorbiums entspricht der Formel $C_{40}H_{62}O_6$ (JOHNSTON).

15. Galbanum. Stammt von der Umbellifere Ferula erubescens *Boiss.* (Persien) ab. Officinell. Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), Gummiarten und etwa 60% in Aether und Ligroïn lösliche Harze (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Das in Aether lösliche Harz hält C = 71,9%; H = 8,2% (MÖSSMER, *A.* 119, 260). Es löst sich in Kalkmilch und leicht in Alkohol. Bei der trocknen Destillation liefert es Umbelliferon und ein dunkelblaues Oel, das sich ganz wie Kamillenöl verhält (S. 1767). Beim Schmelzen von Galbanumharz mit Kali wird Resorcin gebildet. Der in Alkohol lösliche Antheil eines aus Marokko stammenden Galbanumharzes gab beim Schmelzen mit Kali Resorcin und eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure.

16. Guajakharz. Wird durch Ausschmelzen aus dem Holze von Guajacum officinale *L.* (Westindien) bereitet. Officinell. — Bestandtheile: Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$, Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$, ein krystallisirter, gelber Farbstoff und ein rothbraunes Harz $C_{14}H_{14}O_4$ (oder $C_{20}H_{20}O_6$), das bei 200° schmilzt, sich in Alkalien und Alkohol, aber schwer in Aether löst (HADELICH, *J.* 1862, 466). Liefert bei der trocknen Destillation Guajol (Guajacen) C_5H_8O, Guajakol (Brenzkatechinmethyläther) $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol (Homobrenzkatechinmethyläther) $C_7H_6(OH)(OCH_3)$ und Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (HLASIWETZ, *A.* 106, 361). Das Guajol ist flüssig; Siedep.: 118°. Spec. Gew. = 0,871 (bei 15°) (VÖLCKEL, *A.* 89, 347). Riecht bittermandelölartig. Unlöslich in NH_3. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; mit Chromsäure entsteht Essigsäure. (Nach LIEBEN u. ZEISEL [*B.* 14, 932] ist Guajol Tiglinaldehyd $CH_3.CH:C(CH_3).COH$ und kann durch Wasserentziehung aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd gebildet worden. — Beim Schmelzen von Guajakharz mit Kali entsteht Protokatechusäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Kreosol (50% vom durch Alkohol gereinigtem Harze), 30% eines Gemisches von Toluol, p- und m-Xylol, wenig Pseudocumol und Guajon $C_{12}H_{12}$ gebildet (BÖTSCH, *M.* 1, 615). Eine alkoholische Lösung von Guajakharz (Guajaktinktur) wird durch Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, CrO_3, HNO_3 u. s. w., besonders auch durch Ozon) gebläut (SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 742). Die Bläuung ist namentlich durch Chromsäure eine sehr intensive. (Empfindliche Reaktion auf Chromsäure) (SCHIFF, *A.* 120, 208). Am Lichte verliert die Guajaktinktur schnell die Fähigkeit durch Ozon gebläut zu werden, und auch im zerstreuten Lichte verändert sie sich (SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 133). Die Bläuung der Tinktur rührt her von den Veränderungen der Guajakonsäure (HADELICH). Die Guajaktinktur wird auch durch Kupfersalze, bei Gegenwart von Blausäure, gebläut (PAGENSTECHER; vrgl. SCHÖNBEIN, *Fr.* 8, 67; SCHAER, *Fr.* 9, 93, 430); außerdem durch verschiedene andere Stoffe: SCHÖNN, *Fr.* 9, 210.

17. Gummigutt. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Garcinia Morella *Desr.* (Siam, Ceylon, Singapore). Officinell; dient auch zu Darstellung von Lacken und als Farbstoff. — Bestandtheile: 79—80% Harz, 13—20% Gummi, 1/2—4% Farbstoff (BÜCHNER, *A.* 45, 94).

In verschiedenen Gummiguttsorten fand CHRISTISON, (*A.* 76, 344) Harz: 64,3—75,5%; Gummi: 18,4—21,8%. BÜCHNER (*A.* 45, 72) untersuchte den in Aether leicht löslichen Antheil des Harzes, das **Gummiguttgelb.** Derselbe enthielt (übereinstimmend mit JOHNSTON): C = 72,1%; H = 7,2%. Er löste sich äußerst leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und bildete ein gelbes Pulver von deutlich saurem Charakter. Diese Harzsäure löste sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der kalischen Lösung wurde durch überschüssiges Kali das Kaliumsalz gefällt. In der ammoniakalischen Lösung entstanden durch $BaCl_2$, Silber- und Bleilösung Niederschläge. Die Analyse der Niederschläge führte zu keiner annehmbaren Formel für die freie Harzsäure.

Das **Gummi** im Gummigutt entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, es geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in nicht gährungsfähigen Zucker über (BÜCHNER). Das Harz des Gummigutts giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Essigsäure, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Isuvitinsäure $C_9H_8O_4$.

18. Gummilack. Entsteht durch den Stich einer Schildlaus (Coccus Lacca) auf die jungen, saftigen Zweige von Croton lacciferus, Ficus religiosa, F. indica, Ziziphus Jujuba, Butea frondosa u. a. (Bengalen, Irawaddy, Sumatra). Die befruchteten, ungeflügelten Weibchen der Lackschildlaus sammeln sich im Januar an den Zweigenden. Aus diesen quillt die Harzmasse aus und umhüllt die Thierchen. Die von den Insekten befallenen Zweige verlieren alsbald ihre Blätter und sterben ab. Im März ist der Harzausfluss beendet, und das Harz starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich im Leibe jeder Schildlaus 20—30 Larven, welche im Oktober bis November, den Rücken der Mutter durchbrechend, austreten. Im Februar, also vor dem Austritt der jungen Brut, wird das Harz gesammelt. Die Zweige mit dem daran haftenden Harze kommen als Stocklack in den Handel; das abgelöste und gekörnte Harz heifst Körnerlack. Man bleicht das Harz (durch Kohle oder Chlor) und nennt es dann Schellack. Es dient zur Darstellung von Firnissen, Siegellack, in der Feuerwerkerei u. s. w.

Nach N. v. ESENBECK u. MARQUART (*A.* 13, 286) hält der Könerlack: 5% eines in Wasser löslichen, rothen Farbstoffes, 3% Wachs, 72% Harz (von denen 39% in Aether löslich sind) und 25% Lackstoff (unlöslich in Alkohol, Aether, NH_3).

19. Gurjunbalsam (Wood-oil). Ist eine Art Copaivabalsam. Fliefst aus Einschnitten in die Stämme von Dipterocarpus costatus *Gärtn.*, D. turbinatus *G.* (Ostindien) aus. Officinell. — Bestandttheile: ein Terpen $(C_{10}H_{16})x$ (Siedep.: 255°), krystallisirte Gurjunsäure $C_{22}H_{34}O_4$ und Harz (WERNER, *J.* 1862, 461).

Nach GUIBOURT (*J.* 1876, 907) hält der Balsam 65% flüchtiges Oel, 34% Harz und 1% Wasser und Essigsäure. — Aus dem Harze lässt sich durch Ligroïn ein krystallisirter **Körper** $C_{28}H_{46}O_2$ ausziehen, der bei 126° zu schmelzen anfängt. Seine Lösung in Alkohol ist neutral und inaktiv. Er wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen (FLÜCKIGER, *J*, 1877, 967). — Verhalten des Balsams: FLÜCKIGER, *J.* 1876, 907.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Wird aus den abgepressten Rückständen des Gurjunbalsams dargestellt und kommt als Copaivasäure (Metacopaivasäure) in den Handel (BRIX, *M.* 2, 516). Isomer mit Copaivasäure (S. 1414). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in seideglänzenden Nadeln gefällt. Schmelzp.: 126—129°. Löslich in Aether und Alkohol. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

20. Jalapenharz. Das officinelle Jalapenharz wird durch Extraktion der Wurzelknollen von Ipomoea Purga *Hayne* (Convolvulus Purga *Wend.*) (Mexiko) mit Alkohol bereitet. Aufserdem kommt im Handel auch ein Jalapenharz vor, das aus den Jalapenstengeln (von Ipomoea Orizabensis abstammend) dargestellt wird. Das officinelle Jalapenharz hält in Aether lösliches Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$ (ein Glukosid) und ein in Aether lösliches „Weichharz" (KAYSER, *A.* 51, 100). Die stängelige Jalape hält ein anderes Glukosid Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$.

21. Ladanum (Labdanum). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Cistus creticus. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{66}O_7$ (JOHNSTON).

22. Harz des **Lärchenschwammes** (MASING, *J.* 1875, 861). Enthält 4 Harze, von denen 2 in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Diese beiden Harze lassen sich durch $CHCl_3$ trennen. Der in $CHCl_3$ unlösliche Theil entspricht der Formel $C_{41}H_{[illegible]}O_8$, schmilzt bei 125° und löst sich in 303,8 Thln. Alkohol. Der in $CHCl_3$ lösliche Antheil hat die Formel $C_6H_{10}O$, schmilzt bei 90° und löst sich in 130 Thln. Alkohol. — Der in Alkohol leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes lässt sich durch Fällen mit Wasser in zwei Harze zerlegen. — Bei der trocknen Destillation des Lärchenschwammharzes entsteht Umbelliferon. Bei längerem Kochen mit Kalk scheint es verändert zu werden; aus der Lösung können durch HCl 2 Säuren gefällt werden, von denen die eine $C_{39}H_{63}O_4$ sich in $CHCl_3$ nicht löst, die andere $C_{35}H_{52}O_6$ aber darin löslich ist.

23. Harz von **Laëtia resinosa** *Loeffl.* (Tropisches Amerika). Bestandtheile: MACAIRE, *A.* 4, 262.

24. Larreaharz. Findet sich, nach Art des Gummilacks, auf den Zweigen von Larrea mexicana (Süd-Californien, Arizona). — Hält 61,7% in Alkohol lösliches Harz, 26,3% in Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff), 1,4% in Wasser löslichen Farbstoff u. s. w. (STILLMANN, *B.* 13, 756).

25. Masopin $C_{22}H_{36}O$. Ist der krystallisirbare Bestandtheil des Harzes (eingetrockneten Milchsaftes) eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, *A.* 46, 125). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Löslich in absolutem Alkohol. Liefert bei der trocknen Destillation ein Terpen und eine in Blättchen krystallisirende Säure.

26. Mastix. Fliesst freiwillig oder häufiger aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia Lentiscus *L.* variet. γ. Chia *D. C.* (Insel Chios) aus. Dient zur Darstellung von Firnissen und Kitten; wird auch zu Pflastern verwendet. — Besteht aus einem in Alkohol löslichen Harz $C_{40}H_{62}O_4$ mit saurem Charakter und einem in Alkohol unlöslichen Harze $C_{40}H_{62}O_2$ (JOHNSTON).

27. Maynasharz. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Cholophyllum caloba oder longifolium (Maynas) aus. — Kochender Alkohol entzieht dem Harze einen in gelben, monoklinen Säulen krystallisirenden Körper $C_{14}H_{18}O_4$. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure, aber nicht in Wasser (LEWY, *A. ch.* [3] 10, 374).

28. Mekkabalsam. Wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense *Kth.* erhalten (Arabien). Wird in der Parfümerie benutzt. — Hält 10% ätherisches Oel ($C_{10}H_{16}$?), 12% in Alkohol unlösliches und 70% in Alkohol lösliches Harz (BONASTRE, *A.* 3, 147).

29. Myrrhe. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Balsamodendron Ehrenbergianum *Berg* (Süd-Arabien). Officinell. — Hält 67,75% Gummi (Bassorin und Arabin), 4,8% in Aether unlösliches, 12,6% in Aether lösliches und 14,1% in CS_2 lösliches Harz (BRÜCKNER, *J.* 1867, 728). Das Harz wird beim Schmelzen mit Kali nur schwer angegriffen und liefert Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin (HLASIWETZ, BARTH). — Aetherisches Oel der Myrrhe s. S. 1784.

30. Olibanum (Weihrauch). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Boswellia papyrifera *Hochst.* (Abyssinien). Officinell. — Hält 7% ätherisches Oel (Oliben $C_{10}H_{16}$), 72% Harz und Gummi (KURBATOW, *A.* 173, 1). Das Gummi ist identisch mit Arabin (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). Das Harz enthält C = 77,0%; H = 11,0%. Bei der trockenen Destillation liefert es oberhalb 360° siedende flüssige und harzige Destillate, wahrscheinlich Gemenge von Polyterpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern (KURBATOW).

31. Oponax. Stammt von Opoponax Chironium *Koch.* — Der in Alkohol lösliche Theil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{50}O_{14}$ (JOHNSTON). Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin. — Löslichkeit und Verhalten des Opoponax: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860.

32. Harz des **Palisanderholzes.** Das Holz enthält bis zu 35% durch Alkohol ausziehbares Harz. Dasselbe ist glänzend schwarz von glasigem Bruche. Spec. Gew. = 1,2662 bei 15°. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; löslich in Aetzalkalien. Formel $C_{21}H_{21}O_6$ (?) (TERREIL, WOLFF, *Bl.* 33, 435).

33. Perubalsam. 1. Schwarzer. Ist der aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon sansonatense *Klotzsch* ausfliefsende Balsam (Balsamküste, San-Salvator). Wird in der Medicin und Parfümerie angewendet. — Hält 77,4% Harz: 17,1% Gummi (Arabin) und ätherisches Oel (ATTFIELD, *J.* 1863, 557). Das Oel besteht aus Zimmtsäurebenzylester und aus Zimmtsäurezimmtester (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). Es besteht wesentlich aus Zimmtsäurebenzylester; im Balsam kommt aufserdem freie Zimmtsäure vor (KACHLER, *B.* 2, 512). Das Oel besteht nur aus Zimmtsäure- und Benzoësäurebenzylester; Zimmtalkohol kommt im Perubalsam nicht vor (KRAUT, *A.* 152, 129). Aus dem Balsam lassen sich 20% Benzylalkohol, 46 Thle. roher Zimmtsäure und 32 Thle. Harz gewinnen (KACHLER). Das Harz hält C = 66,8%; H = 6,3% (KRAUT). Es liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure und etwas Benzoësäure (KACHLER).

2. Weifser (Liquidambar). Fliefst aus Einschnitten in Liquidambar styraciflua *L.* (Central-Amerika) aus (PEREIRA, *A.* 77, 309). Wird in der Parfümerie verwendet. Enthält kein flüchtiges Oel (SCHARLING, *A.* 97, 70); enthält krystallisirtes Myroxocarpin (STENHOUSE, *A.* 77, 306). Enthält Styrol, Styracin und Zimmtsäure (HARRISON, MAISCH, *J.* 1875, 856).

34. Im Holze alter Stämme von **Podocarpus cupressina** (var. imbricata *Blume*) (Java) findet sich ein Harz, das fast ganz (zu 98%) aus Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ besteht (OUDEMANS, *A.* 170, 213).

35. Harz von **Quebracho colorado** (Soxopterigium Lorentii *Grieseb.*). Sammelt sich, als eingedickter Saft, in den Höhlungen und Rissen des Baumes an. — Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther; löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Terpentinöl. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protokatechusäure (?) und Phloroglucin, mit Salpetersäure werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet (ARATA, *J.* 1878, 984).

36. Sagapenum. Stammt von Ferula persica *Willd.* (Persien). Officinell. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{58}O_9$ (JOHNSTON). Hält 7½%

ätherisches Oel; Reaktionen des Sagapenum: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

37. Sandarak. Fliefst freiwillig oder aus Einschnitten in die Stämme und Aeste von Callitris quadrivalvis *Vent.* aus und erhärtet alsbald (Nordwestafrika). Dient zur Darstellung von Firnissen. — Besteht aus drei Harzen. Das α-Harz $C_{40}H_{62}O_5$ ist in kleiner Menge vorhanden. Es löst sich schwer in Alkohol. — Das β-Harz $C_{40}H_{62}O_6$ ist blassgelb, leicht löslich in kaltem Alkohol und wird bei 100° weich. Sandarak enthält etwa 67% β-Harz. — Das γ-Harz $C_{40}H_{60}O_6$ ist ein blassgelbes Pulver. Es löst sich in heifsem Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Kali gefällt. Es ist schwer schmelzbar.

38. Scammonium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Convolvulus Scammonia *L.* (Orient, Südosteuropa). Das officinelle Scammoniaharz wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. Hält 65—73% Jalapin.

Das französische Scammonium ist der ausgepresste und eingetrocknete Saft aus den Wurzeln von Cynanchium Monspeliacum *Lin.* Verhalten: JESSLER, *J.* 1868, 807.

39. Storax (Styrax liquidus). Wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von Liquidamber orientale *Mill.* mit Wasser bereitet (Südwestliches Kleinasien, Nordsyrien). Wird in der Parfümerie benutzt und zur Darstellung von Salben. — Bestandtheile (W. MILLER, A. 188, 184): Styrol C_8H_8, Zimmtsäure, Styracin, wenig Zimmtsäureäthylester, ziemlich viel Zimmtsäurephenylpropylester $C_9H_{11}.C_9H_7O_2$, nach Vanillin riechende, bei 65° schmelzende und mit $NaHSO_3$ verbindbare Krystalle (Aethylvanillin?) und zwei alkoholartige Körper (Storesin), theils frei, theils an Zimmtsäure und in kleiner Menge auch an Natron gebunden.

Storesin $C_{36}H_{58}O_3$. *Darstellung.* Je 600 g im Dampfbade durch ein Tuch filtrirter Storax werden mit 67 g NaOH und 1½ l Wasser übergossen. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und behandelt das Ungelöste mit kaltem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Ligroïn ausgezogen. Es bleibt nun Storesin zurück, das man wiederholt mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KHO, 1000 Thle. Wasser) behandelt. Die ersten Auszüge halten ziemlich reines β-Storesin, die letzten reines α-Storesin.

α-Storesin. Amorph. Schmelzp.: 160—168°. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus der Lösung wird durch CO_2 ein Theil des Storesins gefällt. Versetzt man die Lösung mit conc. Kalilauge, so fällt das Salz $K.C_{36}H_{59}O_4$ in Nadeln nieder. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

β-Storesin bildet weifse Flocken, die bei 140—145° schmelzen. Seine Kaliverbindung $K.C_{36}H_{59}O_4$ (bei 100°) ist amorph, in Wasser leichter löslich als jene des α-Storesins und wird aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge als ein Oel gefällt, das bald erstarrt.

Aus Storesin und Acetylchlorid entsteht der Mono- und Triacetylester des Storesins. Von HJ wird Storesin in eine isomere, krystallisirte Verbindung umgewandelt. Mit Chromsäuregemisch liefert Storesin Essigsäure. Brom, in eine ätherische Storesinlösung getropft, bildet einen krystallisirten Körper $C_{36}H_{55}Br_3$ (MILLER, *A.* 189, 356).

Der feste Storax (Styrax calamitus) des Handels ist ein Gemisch von flüssigem Storax mit dem Rindenpulver von Liquidamber orientale.

40. Terpentin. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Coniferen aus. Die gröfste Menge wird in Nordamerika aus Pinus australis gewonnen. Der in der Medicin benutzte Terpentin stammt ausschliefslich von Pinus maritima *Lam.* (Südfrankreich, Portugal). In Niederösterreich gewinnt man Terpentin aus Pinus Laricis *Poir.*; Larix europaea *D. C.* liefert den venetianischen Terpentin. — Bestandtheile: Terpentinöl und das Anhydrid der Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. Beide Bestandtheile werden durch Destillation getrennt; erfolgt diese unter Zusatz von Wasser, so hinterbleibt das officinelle „gekochte Terpentin" (Terebenthina cocta). Destillirt man ohne Wasser, so hinterbleibt Colophonium. Im Terpentin kommt, aufser dem Anhydrid, auch krystallisirte freie Abiëtinsäure vor. Erhält man gekochten Terpentin oder das Rohharz einige Zeit im Schmelzen, so wird es durchsichtig und bildet Colophonium, weil dann alle Abiëtinsäure in das amorphe Anhydrid übergegangen ist.

Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure entstehen Isophtalsäure $C_8H_6O_4$, Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (SCHREDER, *A.* 172, 93). VOGEL (*J.* 1869, 785) will bei der Oxydation von Terpentin mit conc. Salpetersäure eine amorphe Säure $C_{18}H_{32}O_{10}$ (?) erhalten haben. Colophonium für sich destillirt, liefert die sogenannte Harzessenz (der bis etwa 360° überdestillirende Antheil des Destillates) und Harzöl (über 360° siedend); zugleich entweichen Gase, die 11,5% CO, 15% CO_2 und 4,9% Aethylen und Butylen enthalten (SCHIEL, *A.* 115, 96). Beim Destilliren von Colophonium mit überhitztem Wasserdampf wird Benzol erhalten; steigert man die Temperatur, so geht Toluol über (SMITH, *J.* 1876, 370). Nach BRUYLANTS (*B.* 8, 1463) werden bei

der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk oder von pimarsaurem Calcium (*B.* 11, 448): Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, die Ketone $CH_3.CO.C_2H_5$, $CO(C_2H_5)_2$, Toluol, Xylol, Methyläthylbenzol, Terpen $C_{10}H_{16}$ und Diterpen $C_{20}H_{32}$ gebildet. Durch Erhitzen von 2 Thln. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° entsteht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff Colophtalin $C_{11}H_{10}$ (?), der flockig ist, bei 70° schmilzt und bei 400° siedet. Er ist leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether, kochendem Alkohol und kochendem Eisessig (CURIE, *J.* 1874, 921). Durch Oxydationsmittel geht er in Oxycolophtalin $C_{11}H_8O$ über; mit Chlor entsteht $C_{11}H_8Cl_2$, mit heißer Salpetersäure Nitrocolophtalin. Letzteres verliert beim Kochen mit Alkali allen Stickstoff als NH_3 und bildet Colophulminsäure. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus diesen Derivaten Colophalumina $C_{10}H_6O_2$, eine nicht schmelzbare, nicht flüchtige und in Alkohol, Aether und Wasser nicht lösliche Substanz. Durch Behandeln mit Chlor bei Rothgluth entsteht daraus $C_{10}H_4Cl_2O_2$, das durch Schmelzen mit Kali in Colophaluminsäure $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

Harzessenz. Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene flüchtigste Produkt (welches zur Fabrikation von Schmiermitteln benutzt wird) hält, neben unzersetztem Colophonium (also auch von Abietinsäureanhydrid), m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Isobuttersäure, Capronsäure (KELBE, *A.* 210, 12) und Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$. Wird die mit Natron gewaschene Harzessenz mit Vitriolöl geschüttelt, so gehen in die Schwefelsäure Toluol und Isocymol über (KELBE). — TILDEN (*B.* 13, 1604) fand in der Harzessenz Isobuttersäurealdehyd, kein Benzol und Toluol, einen bei 103—104° siedenden Kohlenwasserstoff C_5H_8, Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 95—97°) und ein inaktives Terpen (das mit HCl das gewöhnliche Dihydrochlorid lieferte). Schüttelt man den bei 103—104° siedenden Antheil der Harzessenz mit Vitriolöl und gießt dieses dann in Wasser, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag $C_{20}H_{28}O_3$ (?) ab, der bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Säuren liefert, von denen die eine gut krystallisirt. ARMSTRONG und TILDEN (*B.* 12, 1761) fanden in der Harzessenz außerdem den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der auch bei der Einwirkung von Natrium auf Terpendihydrochlorid u. s. w. entsteht. — RENARD (*Bl.* 36, 215) isolirte aus Harzessenz: C_7H_{12} (Siedep.: 103—106°), wenig C_8H_{14} (Siedep.: 130°), wenig C_9H_{16} (Siedep.: 140°), ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°) und zwei Terpene (Siedep.: 169—173°), sowie Buttersäure und Valeriansäure. Das von KELBE aufgefundene Cymol entsteht erst bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf die Terpene. — Beim Erhitzen von Harzessenz mit Schwefel entweichen H_2S und CS_2 und es geht ein Kohlenwasserstoff über, der aus Alkohol in Blättern krystallisirt und bei 94—95° schmilzt. Derselbe entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Harzessenz. Er ist nicht unzersetzt flüchtig; bei der Destillation geht er in einen in Nadeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{11})_x$ (Schmelzp.: 86°) über (KELBE, *B.* 11, 2174).

Harzöl. Das über 360° siedende Destillationsprodukt des Colophoniums hält viel übergerissenes Colophonium, Säuren und Phenole, die durch Natron entfernt werden können. Es hinterbleiben dann nur Kohlenwasserstoffe. Das Harzöl destillirt, selbst im Vacuum, nicht unzersetzt (KELBE, *A.* 210, 11).

Colophoninhydrat $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Bleibt Harzessenz einige Zeit mit Wasser in Berührung namentlich der bei 103—104° siedende Antheil (KELBE), so bildet sich Colophoninhydrat (TICHBORNE, *J.* 1869, 786; ANDERSON, *J.* 1869, 787). — Dasselbe bildet nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 106° (A.). Sublimirt leicht, dabei zum Theil in Colophonin $C_{10}H_{22}O_3$ übergehend. Verliert auch über Schwefelsäure und im Vacuum das Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CCl_4, schwer löslich in kaltem Benzol und noch schwerer in CS_2. Wird von Brom lebhaft angegriffen. Mit conc. Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Beim Erwärmen mit HCl, H_3PO_4, H_2SO_4, Citronen- und Weinsäure entstehen meist grün gefärbte Produkte. Das freie Colophonin $C_{10}H_{22}O_2$ ist krystallinisch.

41. Tolubalsam. Fließt aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon toluiferum *Humb.* (nordwestliches Südamerika) aus. — Anwendung in der Medicin und zur Darstellung von Räuchermitteln. — Bestandtheile: freie Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Benzoësäure-, und vorwiegend Zimmtsäurebenzylester (BUSSE, *B.* 9, 830), wenig Tolen $C_{10}H_{16}$ (DEVILLE, *A.* 44, 304) und Harze $C_{18}H_{19}O_4$ und $C_{18}H_{20}O_5$ (KOPP, *J.* 1847/48, 736; vrgl. SCHARLING, *A.* 97, 71).

Das **Harz** $C_{18}H_{19}O_4$ ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist braun und schmilzt bei 60°. Seine Lösung in Aetzkali oxydirt sich leicht an der Luft und geht dann in das andere Harz über. Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoësäurebenzylester (?).

Das **Harz** $C_{18}H_{20}O_5$ ist bräunlichgelb, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt oberhalb 100°. Löslich in Aetzkali.

Bei der trocknen Destillation des Toluharzes entsteht Toluol C_7H_8 (DEVILLE). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Blausäure, Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet (KOPP).

42. Urnenharz. Findet sich häufig in heidnischen Grabstätten (HOSTMANN, FLÜCKIGER, *J.* 1875, 862). — Enthält 60% durch Aether ausziehbares Harz (C = 72,8%; H = 9,3%), das bei der trocknen Destillation Brenzkatechin liefert. Beim Schmelzen mit Kali resultirt daraus ein chinonartiger Körper.

43. Xantorrhoeaharze (Akaroïdharze). Das rothe Xantorrhoeaharz (Gummi Nutt) bedeckt die Stämme von Xantorrhoea australis (Südaustralien). Das gelbe Xantorrhoeaharz (Botanybayharz) stammt von X. hastilia *Sm.* Dient zur Darstellung gefärbter Lacke und Firnisse. — Bestandtheile des gelben Akaroïdharzes: Zimmtsäure, sehr wenig Benzoësäure und Harze (STENHOUSE, *A.* 57, 84). Das in Alkohol lösliche Harz entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ (JOHNSTON). Beim Behandeln des Harzes mit Salpetersäure entsteht viel Pikrinsäure (STENHOUSE); beim Schmelzen mit Kali liefert es Brenzkatechin, etwas Resorcin, Protokatechusäure und viel p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, BARTH).

Fossile Harze. **1. Asphalt** (Erdharz, Judenpech). *Vorkommen.* Findet sich schwimmend auf dem todten Meere; der Pechsee auf Trinidad besteht ganz aus Asphalt; ähnliche Seen finden sich in Südamerika. Der Asphalt kommt auch in Gebirgsarten eingesprengt vor, so im Kalkstein von Val de Travers bei Neufchatel (Schweiz), in Seyssel (Departement Aisne). Dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Bereitung des Aetzgrundes für Kupferstecher, zur Pflasterung von Strafsen und Fufsböden. Gewinnung und Industrie des Asphaltes: VIDEKY, *D.* 207, 240 u. 328. — Der Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru entspricht nahezu der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT, *A.* 35, 356). — In Pechelbronn (Elsass) findet sich Asphalt in einem bituminösen Sande. Er ist klebrig und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT). Er löst sich sehr leicht in Aether. Erhitzt man ihn auf 230°, so geht Petrolen $C_{20}H_{32}$ über. Dasselbe siedet bei 280°; spec. Gew. = 0,891 bei 21°; Dampfdichte = 9,4 (gef.). Nach dem Abdestilliren des Petrolens bleibt ein sauerstoffhaltiges Harz, das sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Terpentinöl löst (BOUSSINGAULT, *A.* 23, 267). — In einem mexikanischen Asphalt fand REGNAULT (*A.* 25, 268) C = 79,2%; H = 9,3%; Aether = 2,8%. — Der Asphalt von Val de Travers löst sich kaum in Alkohol. Er enthält ein in Aether leicht lösliches Harz und ein in Lösungsmitteln unlösliches Harz. Bei der Destillation des rohen Asphaltes geht ein Oel über, ein Gemenge von Terpenen, das zum gröfsten Theile bei 160—170° siedet (VÖLCKEL, *A.* 87, 139). — Ueber die färbende Substanz im Asphalt: LEBEL, MÜNTZ, *Bl.* 17, 156.

2. Bernstein. Findet sich besonders an der Ostseeküste in Preussen (zwischen Pillau und Gross-Hubnicken). Ist das Umwandlungsprodukt des Harzes einiger vorweltlicher Fichtenarten (Pinus succinifer u. a.) (GÖPPERT, *A.* 21, 71). Der Bernstein wird gröfstentheils (in Ostpreussen) vom Meere auf den Sand geworfen, nur ein kleiner Theil wird in der Nähe des Strandes gegraben (ROSE, *A.* 28, 339). Der Abfall und die geringeren Sorten dienen zur Darstellung von Firnissen und Bernsteinsäure. Durch trockne Destillation des Bernsteins gewinnt man das Bernsteinöl, in welchem Bernsteinsäure enthalten ist. Der Rückstand bildet das Bernsteincolophon; er liefert mit Leinölfirniss und Terpentinöl den Bernsteinlack. — Der Bernstein enthält Bernsteinsäure, wenig eines flüchtigen Oeles und zwei Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 8, 231). Der in Aether und Alkohol unlösliche Antheil des Bernsteins hält C = 79,7%; H = 10,2% (FORCHHAMMER, *A.* 41, 47). Der Bernstein hält C = 78,8%; H = 10,2%; die gleiche Zusammensetzung hat der in Aether lösliche Antheil des Bernsteins (SCHRÖTTER, *Berz. Jahresb.* 24, 593). BAUDRIMONT (*J.* 1864, 538) fand im Bernstein 0,24—0,48% Schwefel. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel über, das aus isomeren Terpenen besteht. Die letzten Antheile des Destillates halten Chrysen und Succisteren $C_{15}H_{10}$. Bei raschem Erhitzen von Bernstein erhielten BLEY und DIESEL (*J.* 1847/48, 736) einen wachsartigen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, der bei 85—86° schmolz und etwas über 300° siedete. Er löste sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren von Bernstein mit Kali wird etwas Borneocampher gebildet.

Unreifer Bernstein (Krantzit). Findet sich in der Braunkohle von Lattort bei Bernburg (BERGEMANN, *J.* 1859, 820); auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort (SPIRGATIS, *J.* 1871, 1188; 1872, 1146). Hält C = 78,43—86,0%; H = 10,11—10,93% (S.).

3. Hartit $(C_{12}H_5)_x$. *Vorkommen.* In den Braunkohlengruben zu Oberhardt bei Gloggnitz (Niederösterreich) (HAIDINGER, *Berz. Jahresb.* 22, 214), zu Rosenthal bei Köflach (Steyer-

mark) (KENNGOTT, *J.* 1856, 889), zu Oberdorf bei Voitsberg (Steyermark) (RUMPF, *J.* 1869, 1248). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Spec. Gew. = 1,046—1,051. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

CCXXVII. Glukoside.

Glukoside sind vorzugsweise im Pflanzenreiche verbreitet. Es sind esterartige Körper, welche durch Kochen mit Säuren (oder Alkalien) in eine Zuckerart und einen oder mehrere andere Körper gespalten werden. Der bei der Spaltung der Glukoside auftretende Zucker ist meistens Glukose, doch giebt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung Phloroglucin, Gummi und Mannit u. s. w. frei werden. Aufser durch Säuren gelingt die Spaltung der Glukoside zuweilen auch durch Fermente (wässriger Auszug von Mandeln u. s. w.). Je nach der frei werdenden Zuckerart lassen sich die Glukoside eintheilen (HLASIWETZ, *A.* 143, 293) in:

I. Glukoside. Geben bei der Spaltung Glukose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren und Fermente. a. Die Glukose und das zweite Spaltungsprodukt treten zu je einem Molekül aus: Arbutin, Salicin. — b. Es wird mehr als 1 Mol. Glukose abgespalten: Daphnin, Jalapin, Helleborin. — c. Es wird 1 Mol. Glukose, daneben 2 Mol. anderer Verbindungen, abgespalten: Populin.

II. Phloroglucide. Bei der durch conc. Mineralsäuren oder Alkalien bewirkten Spaltung tritt Phloroglucin auf: Phloretin, Maclurin.

III. Phloroglukoside. Liefern bei der Einwirkung von Säuren Glukose; das gleichzeitig auftretende Spaltungsprodukt wird dann durch Alkalien weiter zerlegt, unter Abscheidung von Phloroglucin: Phloridzin, Robinin.

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsprodukte Glukose: Carminsäure.

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des Mannits: Chinovin.

VI. Stickstoffhaltige Glukoside: Amygdalin, Solanin.

Die Glukoside werden durch Ausziehen der Pflanzenstoffe u. s. w. mit Wasser oder Alkohol dargestellt. Mit in Lösung gegangene Nebenstoffe (Gerbsäuren u. s. w.) lassen sich durch Ausfällen mit Bleizucker entfernen. Das vom Bleiniederschlage befreite Filtrat wird durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Die Glukoside sind fest, meist krystallinisch, nicht flüchtig. Gegen Reagenzien zeigen sie zuweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. In der Mehrzahl der Fälle können sie gleich leicht durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten werden. Das Saponin wird aber selbst bei sechstägigem Digeriren mit verd. Schwefelsäure nicht zersetzt, während Salzsäure schon in einigen Minuten eine völlige Spaltung bewirkt. Durch starkes Erhitzen (auf 200° und darüber) werden viele Glukoside in ihre Componenten zerlegt, wobei aber die Glukose in Glukosan übergeht (SCHIFF, *B.* 14, 302). Beim Erwärmen mit verdünnter Gallenlösung und etwas conc. Schwefelsäure auf 70° geben (alle glukosehaltigen?) Glukoside eine rothe Färbung (BRUNNER, *Fr.* 12, 346).

1. Achilleïn $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ — s. Alkaloïde.

2. Acorin. *Vorkommen.* In der Kalmuswurzel (FAUST, *Z.* 1867, 730). — *Darstellung.* Durch Ausziehen der Wurzel mit Wasser. — Harzartig, weich, von starkem Kalmusgeschmack. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz zerlegt.

3. Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ — s. S. 1627.

4. Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Aesculus Hippocastanum (MINOR, *Berz. Jahrsb.* 12, 274), namentlich im März, vor dem Aufbruch der Knospen (JONAS, *A.* 15, 266). In der Wurzel des wilden Jasmin (Gelsemium sempervirens *Gray* (SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1182). — *Darstellung.* Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Aeskulin wird wiederholt aus Alkohol (von 40%) und aus Wasser umkrystallisirt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Man zieht die Rinde mit verdünntem Ammoniak aus, verdunstet die Lösung zur Trockne, giebt zum Rückstand Thonerde und erschöpft ihn dann mit Alkohol (von 95%). Das aus dem Alkohol auskrystallisirte Aeskulin schüttelt man mit Wasser und Aether und wäscht es mit Benzol (FAIRTHORNE, *J.* 1872, 788). — Kleine Prismen. Schmeckt etwas bitter. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160° unter Zersetzung (ZWENGER,

A. 90, 65). Zerfällt bei 230° in Aeskuletin und Glukosan (SCHIFF, *B.* 14, 303). Löslich in 672 Thln. Wasser bei 10,5°; in 576 Thln. bei 25°; in 24 Thln. siedenden Alkohols (spec. Gew. = 0,798) (TROMMSDORFF, *A.* 14, 200). Kaum löslich in absoluten Aether; löslich in Essigäther und Eisessig. Die wässrige Lösung fluorescirt blau; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird aber durch Alkalien oder Erden wieder hergestellt. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Aeskulin löst sich in Alkalien leichter als in Wasser. Die wässrige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reducirt nach längerem Kochen FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Emulsin (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 88, 356) in Glukose und Aeskuletin: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glukose und Aeskuletinsäure ein (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). Wird von Natriumamalgam in Hydräskulin übergeführt.

Reaktion auf Aeskulin. Beim Schütteln von Aeskulin mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von NH_3 eine tiefblutrothe Färbung annimmt (SONNENSCHEIN).

$2C_{15}H_{16}O_9.Mg(OH)_2$. Gelb, leicht löslich in Wasser (SCHIFF, *B.* 13, 1952).

Trianiläskulin $C_{33}H_{31}N_3O_6 = C_{15}H_{16}O_6(N.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aeskulin und Anilin (SCHIFF, *B.* 3, 366). $C_{15}H_{16}O_9 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{31}N_3O_6 + 3H_2O$. Enthält noch vier durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome. — $(C_{33}H_{31}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentacetyläskulin $C_{25}H_{26}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aeskulin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 161, 73; *B.* 13, 1952). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Pentabenzoyläskulin $C_{50}H_{36}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. *Darstellung.* Aus Aeskulin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Warzen. Wenig löslich in Aether, leicht in heißem Alkohol.

Dibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Aeskulin in Eisessig mit Brom (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1594). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Pentacetyldibromäskulin $C_{25}H_{24}Br_2O_{14} = C_{15}H_9Br_2(C_2H_3O)_5O_9$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206° (LIEBERMANN, KNIETSCH).

Aeskuletin $C_9H_6O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rosskastanienrinde (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Bildung.* Beim Behandeln von Aeskulin mit verd. Säuren oder mit Emulsin. — *Darstellung.* Man kocht einige Zeit Aeskulin mit conc. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und fällt mit Bleiacetat. Das gefällte Aeskuletinblei wäscht man mit Alkohol und kochendem Wasser, vertheilt es in kochendem Wasser und zerlegt es durch H_2S (ZWENGER). — Sehr feine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die kochend gesättigte wässrige Lösung ist gelblich und fluorescirt sehr schwach blau. Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung eine intensiv grüne Färbung; Bleizucker bildet einen gelben Niederschlag. Bei 100° verliert Aeskuletin das Krystallwasser und wird gelb. Reducirt in der Wärme Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$ über; beim Kochen mit sehr conc. Kalilauge entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure $C_7H_6O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Aeskorcin $C_9H_8O_4$. Kocht man Aeskuletin mit Alkalidisulfitlösung so geht es in Paraäskuletin über. Versetzt man die gekochte Lösung erst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol, so wird erst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ gefällt (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth, mit NH_3 zuerst roth, dann azurblau und zuletzt blutroth mit Fluorescenz. Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung eher die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

Aeskuletinhydrat $C_9H_6O_4 + {}^1/_4H_2O$. Findet sich in der Rosskastanienrinde in größerer Menge als das Aeskuletin (ROCHLEDER, *J.* 1863, 588). Löst sich in Wasser weniger als Aeskuletin und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. Sublimirt bei 203° und schmilzt oberhalb 250°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200° und bei der Krystallisation aus heißer Salzsäure oder aus absolutem, mit conc. HCl versetztem. Alkohol geht es in Aeskuletin über. — Verbindungen des Aeskuletins mit MgO: SCHIFF, *B.* 13, 1951. — $Pb.C_9H_4O_4$. Citronengelber Niederschlag (SCHWARZ, ROCHLEDER; ZWENGER).

Dianiläskulatin $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_9H_6O_2(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aeskuletin und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 473; 13, 1953). — Amorphes, braunes Pulver. Löslich in Alkohol mit rother Farbe. — $(C_{21}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diacetyläskuletin $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Aeskuletin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1591; vrgl. NACHBAUER, *A.* 107, 248; SCHIFF, *A.* 161, 79). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (L., K.). Löslich in Alkohol, Aether. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 30—40° leicht verseift.

Dibromäskuletin $C_9H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromäskulin mit conc. Schwefelsäure (LIEBERMANN, KNIETSCH). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Etwas löslich in Wasser. Giebt acetylirt:

Diacetyldibromäskuletin $C_{13}H_8Br_2O_6 = C_9H_2(C_2H_3O)_2Br_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°.

Tribromäskuletin $C_9H_3Br_3O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse eisessigsaure Lösung von Aeskuletin (L., K.; LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 475). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Giebt acetilirt:

Diacetyltribromäkuletin $C_{13}H_7Br_3O_6 = C_9H(C_2H_3O)_2Br_3O_4$. Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. Unlöslich in Wasser. Entsteht auch durch Bromiren von Diacetyläskuletin.

Hydräskulin. Beim Behandeln von Aeskulin mit Natriumamalgam entsteht Hydräskulin, das amorph und in Wasser äufserst leicht löslich ist. Es wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol flockig gefällt (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727). Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Glukose und **Hydräskuletin** $C_{18}H_{14}O_8$. Dieses bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber leicht in warmen Alkalien mit grüner Farbe lösen. Die rothe, ammoniakalische Lösung des Hydräskuletins färbt sich bald blau und hält dann Aeskorceïn und einen farblosen, krystallisirten Körper. Behandelt man Aeskuletin mit Wasser und Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre, so entsteht Aeskorcin $C_9H_8O_4$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 532). Dieses ist pulverig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren schwer löslich oder unlöslich; nur in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, die an der Luft bald in roth übergeht. Mit NH_3 in Berührung oxydirt es sich zu Askorceïn.

Paraäskuletin $C_9H_6O_4$ (oder richtiger $C_9H_8O_4$?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aeskuletin mit $NaHSO_3$ (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Darstellung.* Man kocht Aeskuletin mit einer Lösung von $NaHSO_3$ und setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf Alkohol hinzu. Dadurch wird zunächst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ gefällt. Durch Zerlegen derselben mit H_2SO_4 erhält man das freie Paraäskuletin. — Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Holzgeist, fast gar nicht in Aceton und $CHCl_3$; löslich in Eisessig (SCHIFF, *A.* 161, 84). Hält $2\frac{1}{2}H_2O$, das erst bei 100° entweicht. Wirkt stark reducirend in alkalischer Lösung; reducirt aus FEHLING'scher Lösung bei 50—70°, metallisches Kupfer; reducirt Indigo schon in der Kälte. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Anilin Aeskuletinanilid. Löst sich in NH_3 mit rother Farbe; die Lösung wird rasch azurblau. Ueber Schwefelsäure wird die Lösung roth, ebenso beim Zusatz von Säuren. Sie hält dann Aeskorceïn $C_9H_7NO_5$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 531). — $C_9H_8O_4.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Die Lösung derselben färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth. Mit NH_3 entsteht erst eine rothe und dann blaue Lösung (Verhalten des gebildeten blauen Farbstoffes: LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 477). Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung die Formel $C_9H_8O_4$. $NaHSO_3$ zu.

5. Agoniadin $C_{10}H_{14}O_6$. *Vorkommen.* In der Agoniarinde (von Plumeria lancifolia, Brasilien) (PECKOLT, *Z.* 1870, 371). — Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Kaum löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien, in CS_2 und in heifsem Alkohol; löslich in heifsem Wasser. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird ein Zucker abgeschieden.

6. Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den bittern Mandeln (ROBIQUET, BOUTRON, *A. ch.* [2] 44, 352). In den Blättern, Blüthen und der Rinde von Prunus Padus (RIEGEL, *A.* 48, 361); in den jungen Trieben u. s. w. von Pyrus Malus, Sorbus aucuparia u. a. Pflanzen (WICKE, *A.* 79, 79; 81, 241); ist auch in den süfsen Mandeln in kleiner Menge enthalten, ferner in Kernen der Aepfel, Birnen, Pfirsiche u. s. w. (HENSCHEN, *J.* 1872, 799). Die Kirschenkerne halten 0,82%, die Pflaumenkerne 0,96%, die Apfelkerne 0,6% und die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin (LEHMANN, *J.* 1874, 887). — *Darstellung.* 1 Thl. bittere Mandeln werden durch wiederholtes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit und dann erst mit 2 Thln. und hierauf noch einmal mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man, nach dem Erkalten, ab und destillirt den Alkohol ab. Den Retortenrückstand colirt man und lässt ihn 24 Stunden

stehen, worauf man das ausgeschiedene Amygdalin mit kaltem Alkohol anrührt und dann auspresst. Das Auspressen, nach dem Anrühren mit neuen Mengen Alkohol, wird wiederholt und das Amygdalin endlich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die abgepressten Flüssigkeiten enthalten noch etwas Amygdalin, das man übrigens am besten zur Darstellung von Bittermandelölwasser verwendet (BETTE, *A.* 31, 211). — LIEBIG und WÖHLER (*A.* 24, 46) empfehlen den alkoholischen Auszug der bittern Mandeln abzudestilliren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtrirt, verdunstet zu Syrup und giebt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol umzukrystallisiren braucht. Ausbeute: $2^1/_2\%$ Amygdalin. — Rhombische Säulen (aus Wasser) (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 679). Unlöslich in Aether, löslich in 12 Thln. Wasser von 8—12°, in jedem Verhältniss in siedendem; löslich bei 8—12° in 904 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,819) und in 148 Thln. (spec. Gew. = 0,939); löst sich bei Siedehitze in 11 Thln. Alkohol (0,819) und in 12 Thln. Alkohol (0,939) (WITTSTEIN, *J.* 1864, 591). Linksdrehend. Verliert bei 120° alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°; die geschmolzene Masse erstarrt amorph, glasig und schmilzt dann wieder bei 125—130° (WÖHLER, *A.* 41, 155). Zerfällt, mit einer kleinen Menge Emulsin (wässriger Auszug von süfsen Mandeln) in Berührung, in Benzaldehyd, Blausäure und Glukose (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 17). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. Dieselbe Zerlegung erleidet Amygdalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (LUDWIG, *J.* 1855, 699; 1856, 679). Amygdalin ist nicht giftig; Hunde erkrankten vorübergehend erst beim Eingeben von 3—5 g Amygdalin (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Wird aber dem Thiere, nach dem Amygdalin, noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach MORIGGIA und OSSI (*J.* 1876, 845) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken. Ein Gemenge von Braunstein und verd. Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein und erzeugt CO_2, NH_3, Ameisensäure und Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER). Mit Kaliumpermanganatlösung entstehen cyansaures und benzoësaures Kalium. Zerfällt beim Kochen mit Kali oder Baryt in NH_3 und Amygdalinsäure; conc. Salzsäure bewirkt Spaltung in Mandelsäure $C_8H_8O_3$, Glukose und NH_4Cl. Beim Erwärmen von Amygdalin mit PCl_5 werden HCl, CyCl und Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, aber kein Benzoylchlorid gebildet (SCHIFF, *A.* 154, 340). Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Amygdalin oder Kirschlorbeerwasser Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ (FILETI, *B.* 12, 297). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so folgt daraus, dass im Kirschlorbeerwasser (und also auch Bittermandelwasser) sich eine Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure befindet.

Amorphes Amygdalin. *Vorkommen.* In der Rinde von Prunus Padus und in den Kirschlorbeerblättern (WINCKLER, *Berz. Jahresb.* 20, 428). — Gummiähnlich; giebt mit Emulsin Bittermandelöl und mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Bittermandelöl, aber keine Blausäure. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure (NEUMANN, *Berz. Jahresb.* 23, 503; SIMON, *A.* 31, 263). Amorphes Amygdalin ist auch in der Faulbaumrinde enthalten (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Es wird von Emulsin schwerer zerlegt als krystallisirtes Amygdalin; mit Baryt liefert es nur halb so viel NH_3 als dieses (LEHMANN).

Heptacetylamygdalin $C_{34}H_{41}NO_{18} = C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 338). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure verseift.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von **Di- und Tribenzoylamygdalin** (SCHIFF).

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ — s. S. 1628.

7. Antiarin $C_{14}H_{20}O_5 + 2H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Milchsaft von Antiaris toxicaria *Lechen.* (Upas Antiar). Dient den Bewohnern des indischen Archipels zum Vergiften der Pfeile. — Das Antiarin ist der wirksame Bestandtheil des Milchsaftes (MULDER, *A.* 28, 304; LUDWIG, DE VRY, *Z.* 1869, 351). Aus dem eingetrockneten Milchsaft wird durch Petroleum ein krystallisirtes Harz und Fett ausgezogen. Das Harz krystallisirt aus Aether und Essigsäure. Es schmilzt bei 100° und hält C = 83,9%; H = 11,9% (L., V.). Das vom Harz befreite Upas giebt an Alkohol Antiarin ab. Es bildet Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen (L., V.). Nach MULDER löst es sich bei 22,5° in 251 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol, 2792 Thln. Aether, bei 100° in 27,4 Thln. Wasser. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Schmelzp.: 220,6° (M.). Indifferent.

8. Aphrodäscin $C_{52}H_{82}O_{23}$. *Vorkommen.* In den reifen Samen der Rosskastanien an Basen gebunden (ROCHLEDER, *J.* 1862, 491). Wird aus den Samen durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niefsen erregt. Leicht

löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Aescinsäure und Buttersäure. $C_{52}H_{82}O_{23} + 3H_2O = 2C_{24}H_{40}O_{12} + C_4H_8O_2$. — $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2 + 5H_2O$. Schwer löslich.

9. Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute (Apium petroselinum) (BRACONNOT, *A.* 48, 349; PLANTA, WALLACE, *A.* 74, 262). — *Darstellung.* Man kocht Petersilienkraut wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten des colirten Auszuges scheidet sich eine grüne Gallerte ab, die man trocknet und mit Alkohol extrahirt. Der heiſs filtrirte alkoholische Auszug wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in gleicher Weise noch einige Male in heiſsem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Er wird dann in Alkohol gelöst, die Lösung stark concentrirt und beim Erkalten umgerührt. Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte erfolgt. Die Krystalle wäscht man mit heiſsem Wasser (LINDENBORN, *B.* 9, 1123). — Nadeln. Schmelzp.: 228° (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem und noch leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässriger oder alkoholischer Lösung, bei ruhigem Erkalten, als dicke Gallerte ab. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. Stark rechtsdrehend in schwach alkalischer Lösung; $[\alpha]_j = +173°$. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig gelb gefällt. Wird von Chromsäuremischung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) in Glukose und Apigenin. $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$.

Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt ohne zu schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 292—295°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heiſsem Wasser, unlöslich in Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Protokatechusäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure.

10. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi) (KAWALIER, *A.* 84, 356) und des Wintergrüns (Pyrola umbellata) (ZWENGER, HIMMELMANN, *A.* 129, 205). — Man kocht die Blätter mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig uud filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und dampft ein. — Lange, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether (STRECKER, *A.* 107, 229). Schmeckt bitter. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Schmelzp.: 165—166° (SCHIFF, *A.* 206, 165); 170° (ZWENGER, HIMMELMANN). Giebt mit einer verdünnten Eisenchloridlösung eine blaue Färbung (SCHIFF, *A.* 154, 246). Zerfällt beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Hydrochinon. $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$. Liefert beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Chinon und Ameisensäure. Chlor, in wässrige Arbutinlösung geleitet, erzeugt Di- und Trichlorchinon (STRECKER, *A.* 118, 295).

Acetylarbutin $C_{22}H_{26}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heiſsem Alkohol.

Benzoylarbutin $C_{47}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$. *Darstellung.* Aus Arbutin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroarbutin $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Arbutin in durch Eis gekühlte conc. Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (STRECKER, *A.* 118, 292; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 343). — Goldgelbe, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Abscheidung von Dinitrohydrochinon.

Acetyldinitroarbutin $C_{22}H_{24}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Acetarbutin in conc. Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge schon in der Kälte zerlegt.

Diarbutin $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Ag_2CO_3 oder Ag_2O in eine 50—60° warme Lösung von Arbutin (SCHIFF, *A.* 154, 244). — Gelber Syrup, der nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirt. Aeuſserst löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Arbutin, in den Blättern der Bärentraube (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 334; SCHIFF, *A.* 206, 159). — Wurde bisher nicht frei von Arbutin erhalten. Schmelzp.: 142—143°. Zeigt die

gleiche Löslichkeit wie Arbutin. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Hydrochinonmethyläther. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)OCH_3$.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Hydrochinonmethylätherkali in absolutem Alkohol mit Acetochlorhydrose erhielt MICHAEL (*B.* 14, 2098) ein Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Wasser in seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadelbüscheln krystallisirte und bei 168—169° schmolz. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol und nur wenig in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung und wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut. Verdünnte Mineralsäuren spalteten es beim Erwärmen leicht in Glukose und Hydrochinonmethyläther.

11. Argyräscin $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°). *Vorkommen.* In kleiner Menge, zumeist an Basen gebunden, in den Cotyledonen der reifen Samen von Aesculus Hippocastanum (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 571). — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und noch leichter in Alkalien. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether schleimig, amorph gefällt. Wird von verd. Salzsäure in Argyräscetin nnd Zucker zerlegt. $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}H_6 + C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Aescinsäure und Propionsäure. $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_{24}H_{40}O_{12} + C_3H_6O_2$.

Argyräscetin $C_{21}H_{30}O_6$. Amorph, kreideähnlich. Löslich in Säuren, unlöslich in Wasser.

12. Atractylin, Atractylsäure — s. S. 1631.

13. Bryonin $C_{48}H_{80}O_{19}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Bryonia alba (WALZ, *J.* 1858, 521). Kann der Wurzel durch Alkohol entzogen werden. — Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker, Bryoretin $C_{21}H_{35}O_7$ (?) und Hydrobryotin $C_{21}H_{37}O_8$ (?). $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$. Bryoretin ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether; Hydrobryotin löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether.

14. Caïncin (Caïncasäure) $C_{40}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Chiococca racemosa (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Gerbsäure und etwas Caïncin, die gröfsere Menge von Letzterem findet sich aber im zweiten Niederschlage. — Kleine, glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in 600 Thln. Wasser, ebenso schwer löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol (PELLETIER, CAVENTOU, FRANÇOIS, *Berz. Jahresb.* 11, 223). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure in Caïncetin und einen Zucker, der verschieden von Glukose ist (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = C_{22}H_{34}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_{36}H_{58}O_{15}$. — Der durch Bleizucker in Caïncinlösung hervorgebrachte Niederschlag scheint $Pb_2.C_{40}H_{60}O_{18}$, jener durch Bleiessig $4PbO.C_{40}H_{64}O_{18}$ zu sein (H., R.).

Caïncetin $C_{22}H_{34}O_3$. Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als durchsichtige Gallerte ausgeschieden. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Buttersäure und Caïncigenin. $C_{22}H_{34}O_3 + 3H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_{14}H_{24}O_2$. — Das Caïncigenin ist dem Aescigenin homolog und gleicht diesem vollkommen.

Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Caïncin in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). $C_{40}H_{64}O_{18} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2$ (Buttersäure) $+ H_2O$. — Krystallinisch; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure unter Abscheidung eines Körpers $C_{18}H_{28}O_2$, der sich in Aether viel leichter löst als in Alkohol. $C_{36}H_{58}O_{15} + 3H_2O = C_{18}H_{28}O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ 2C_6H_{12}O_5$.

15. Camellin $C_{53}H_{84}O_{19}$. *Vorkommen.* Im Samen von Camellia japonica (KATZUJAMA, *J.* 1878, 977). — Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Zucker.

16. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ — s. S. 1623.

17. Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$. *Vorkommen.* In der falschen Chinarinde (von China nova s. surinamensis) (PELLETIER, CAVENTOU), auch in den echten Chinarinden (WINCKLER, *A.* 17, 161; 40, 323). In allen Theilen der auf Java kultivirten China Calisaya, am meisten in den holzigen Theilen der Wurzeln (2,6%), im Holze des Stammes (1,8%) und in der Wurzelrinde (1,1%) (DE VRIJ, *J.* 1859, 578). In der Tormentillwurzel, insofern aus derselben Chinovasäure und Zucker erhalten werden können (REMBOLD, *A.* 145, 9). — *Darstellung.* Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Kalkmilch und Fällen mit HCl und dann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (SCHNEDERMANN, *A.* 45,

278; HLASIWETZ, *A.* 79, 145). — Amorphe, gummiähnliche Masse. Geht bei 160—180° in $C_{30}H_{46}O_7$ über. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether; löslich in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Zerfällt beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder durch Behandeln mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537) in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan?). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$ (GILM, HLASIWETZ, *A.* 111, 183). Verbindet sich mit Basen. — $PbO.C_{30}H_{48}O_8$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Chinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat (SCHNEDERMANN). — $4C_{30}H_{48}O_8.3CuO$. Hellblauer Niederschlag (SCH.).

18. Chiratin $C_{26}H_{48}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *Darstellung.* Man kocht den Stengel mit Alkohol (von 60%) aus, destillirt den Alkohol ab und verdampft die Lösung mit $PbCO_3$ zur Trockne. Den Rückstand kocht man mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Wasser. Dadurch geht Opheliasäure in Lösung, während Chiratin zurückbleibt, das man in verdünntem Alkohol löst. — Dunkelgelbe, harzige Tropfen, die beim Stehen krümelig-krystallinisch werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Opheliasäure und Chiratogenin $C_{13}H_{24}O_3$. Dies ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; neutral, nicht fällbar durch Gerbsäure und FEHLING'sche Lösung nicht reducirend.

19. Chitin $C_{15}H_{26}N_2O_{10} = C_{30}H_{50}N_4O_{19} + nH_2O$. *Vorkommen.* Bildet die Hautbedeckung (Panzer, Flügeldecken) der Insekten und Gliederthiere (ODIER, *Berz. Jahresb.* 4, 247; SCHMIDT, *A.* 54, 299; SCHLOSSBERGER, *A.* 98, 105, 115). — *Darstellung.* Man behandelt Hummerscheeren und -panzer nach einander mit verdünnter Säure, Kalilauge, Alkohol und Aether (SCHMIDT). — Farblose, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren; löslich in concentrirten Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Glykosamin und Essigsäure (LEDDERHOSE, *H.* 2, 214). $2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2$. Daneben entsteht viel Buttersäure und wenig Ameisensäure (SUNDWIK, *H.* 5, 387). Beim Lösen in Vitriolöl entstehen Essigsäure, NH_3 und ein Kohlenhydrat (Glukose?) (LEDDERHOSE; vrgl. BERTHELOT, *J.* 1858, 482). Bei der trocknen Destillation von Chitin treten NH_3 und Essigsäure auf. Chitin bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen aber NH_3, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Liefert mit Salpeterschwefelsäure einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der beim Erhitzen explodirt (SUNDWIK).

Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$. *Darstellung.* Man kocht die mit verd. Salzsäure behandelten Hummerscheeren u. s. w. mit conc. Salzsäure, bis sich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, bringt die Krystalle auf die Filterpumpe und krystallisirt sie aus Wasser um (LEDDERHOSE, *H.* 4, 141). — Das freie Glykosamin wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, die wässrige Lösung reagiert neutral. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt Silber-, Kupfer- und Wismuthlösungen ganz wie Glukose, und zwar reducirt 1 Mol. Glykosamin genau soviel Cu wie 1 Mol. Glukose. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure einen Körper $C_6H_{12}O_6$ (?), der kaum süfs schmeckt, Kupferoxyd reducirt, aber nicht mit Hefe gährt. Derselbe wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Kali gefällt. Beim Kochen von Glykosamin mit Kalilauge entstehen NH_3, etwas Milchsäure und Brenzkatechin. — Verbindet sich mit Basen: aus der conc. wässrigen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein Kalisalz gefällt. — $C_6H_{13}NO_5.HCl$. Monocline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; die wässrige Lösung ist stark rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +70°$. Sie wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt.

20. Glukosid in den blauen Blüthen von **Cichorium intybus** $C_{32}H_{34}O_{19} + 4^1/_2H_2O$ (NIETZKI, *J.* 1876, 801). *Darstellung.* Die getrockneten Blüthen werden mit Alkohol (von 80%) heifs extrahirt, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Bleizucker und etwas Essigsäure gefällt und das durch H_2S entbleite Filtrat zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei 215—220° unter Bräunung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe. Schmeckt bitter. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird von Eisenchlorid nicht verändert; reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und einen Körper $C_{20}H_{14}O_9.C_{32}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$. *Vorkommen.* Findet sich in den Cichorienblüthen, neben

dem Glukosid $C_{32}H_{34}O_{19}$. — Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol und in Essigsäure. Schmelzp.: 250—255°, sublimirt in Blättern. Wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Chromsäuremischung wirkt nicht ein.

21. Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?). *Vorkommen.* In den Coloquinten (die getrockneten, von der Schale befreiten Früchte von Citrullus Colocynthis *Arnott* — Syrien, Arabien, Aegypten). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (WALZ, *J.* 1858, 531). — Mikroskopische, schiefrhombische Prismen. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in heifsem. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker und in Aether lösliches, in Wasser unlösliches

Colocynthein $C_{44}H_{64}O_{13} = C_{56}H_{84}O_{23} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$. — Nach späteren Versuchen von WALZ (*J.* 1861, 757) ist das Colocynthin ein krystallisirbares, völlig geschmackloses Harz.

22. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = CHO(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Cambialsafte der Coniferen (HARTIG, KUBEL, *Z.* 1866, 339). — *Darstellung.* Zur Zeit der Holzbildung (im Frühjahr und zu Anfang des Sommers) werden frisch gefällte Stämme von Abies excelsa, Ab. pectinata, Pinus Strobus, P. Cembra, Larix europaea u. a. in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Durch Abschaben gewinnt man den Cambialsaft, den man aufkocht, filtrirt und auf $^1/_5$ eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Auch kann man zunächst durch Bleizucker und NH_3 die Beimengungen aus dem Cambialsafte fortschaffen (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 609). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,51 Thle. wasserfreies Coniferin; reichlich löslich in heifsem Wasser, wenig in starkem Alkohol, unlöslich in Aether (KUBEL). Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter, ist linksdrehend, wird von Eisenchlorid nicht verändert und giebt mit Bleizucker und Bleiessig keine Niederschläge. Nimmt mit Phenol und Vitriolöl befeuchtet sehr bald — fast augenblicklich im Sonnenlicht — eine blaue Farbe an (Nachweis des Phenols mit Fichtenholz). Wird von Vitriolöl dunkelviolett gefärbt und löst sich dann mit rother Farbe auf. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abscheidung von Glukose und eines Harzes. Wird durch Emulsin langsam (in 6—8 Tagen) in Glukose und Coniferylalkohol $CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$ zerlegt. Liefert beim Behandeln mit Chromsäuremischung Vanillin. $KMnO_4$ bildet Zuckervanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9$.

Tetracetconiferin $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1140). — Krystallinisch. Erweicht bei 90° und schmilzt bei 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Aether.

23. Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Convallarin, in den Maiblumen (Convallaria majalis) (WALZ, *J.* 1858, 518). — *Darstellung.* Die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) erschöpft und der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft, wobei sich zunächst Convallarin ausscheidet. Die Mutterlauge davon wird mit Wasser verdünnt und durch Gerbsäure Convallamarin gefällt. — Pulver; leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmeckt stark bitter. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Zucker und

Convallamaretin $C_{20}H_{36}O_8$, das krystallinische Flimmern bildet, beim Kochen aber harzartig wird.

Convallarin $C_{34}H_{62}O_{11}$. *Vorkommen* u. *Darstellung* siehe Convallamarin. — Rektanguläre Säulen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in Aether lösliches Convallaretin.

24. Convolvulin (Rhodeoretin) $C_{34}H_{50}O_{16}$. *Vorkommen.* In der „knolligen“ Jalapenwurzel (von Convolvulus Purga) (MAYER, *A.* 83, 121; 95, 161; KAYSER, *A.* 51, 81). — *Darstellung.* Jalapenwurzel wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis das Wasser farblos abläuft. Dann trocknet man sie und kocht sie dreimal mit je 2 Thln. Alkohol (von 90 %) aus. Die alkoholischen Auszüge versetzt man mit Wasser bis zur Trübung, entfärbt dann kochend mit Thierkohle, destillirt den Alkohol ab und reinigt das ausgeschiedene Harz durch Waschen mit Aether und dann durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether. — Amorphe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse. Erweicht bei 141° und schmilzt bei 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien und leicht in Essigsäure; geht beim Kochen mit Alkalien oder Erden in Convolvulinsäure über. Die alkoholische Lösung des Convolvulins reagirt schwach sauer. Wird von conc. Salpetersäure heftig oxydirt zu Oxalsäure und Ipomsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Wirkt purgirend.

Convolvulinsäure $C_{31}H_{52}O_{17}$ (?). *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Convolvulin mit 5 Thln. Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (MAYER). — Gleicht dem Convolvulin. Schmelzp.: 100—120°. Zersetzt sich oberhalb 120°. Reagirt stark sauer. Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Wasser. und Alkohol. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Verhält sich gegen HNO_3 wie Convolvulin. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Emulsin in Zucker und Convolvulinol.

Salze: MAYER. — $K.C_{31}H_{51}O_{17} + {}^1/_2H_2O$. Amorph. Schmelzp.: 100—110°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $K.C_{31}H_{51}O_{17}.C_{31}H_{52}O_{17}$ (?) (KAYSER). — $Ca(C_{31}H_{51}O_{17})_2$ (?). Gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{31}H_{51}O_{17})_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 100—110°. — $Ba.C_{31}H_{50}O_{17}$ (?). Gleicht dem einbasischen Salz; wird nicht durch CO_2 zerlegt. — $Pb_3(C_{31}H_{49}O_{17})_2$. Flockiger Niederschlag (KAYSER).

Convolvulinol $C_{26}H_{50}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Convolvulin mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin (KAYSER; MAYER). $2C_{31}H_{50}O_{16} + 10H_2O = 2C_{13}H_{24}O_3 + 6C_6H_{12}O_6$. — *Darstellung.* Man versetzt eine conc. wässrige Lösung von Convolvulinsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und krystallisirt die nach 6—8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol oder Aether um (MAYER). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 38,5—39°. Geht beim Lösen in Alkalien in Convolvulinolsäure über.

Convolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 42—42,5°. Sehr schwer löslich in reinem Wasser, leichter in säurehaltigem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Ipomsäure (MAYER). — $Ba(C_{13}H_{23}O_3)_2 + H_2O$ · (bei 100°). Sehr feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in kochendem und in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; etwas löslich in Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). Blaugrüner, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

25. Coriamyrtin $C_{30}H_{36}O_{10}$. *Vorkommen.* Im Gerberstrauch (Coriaria myrtifolia) (RIBAN, Z. 1867, 663). — *Darstellung.* Die jungen 40—60 cm langen Triebe werden ausgepresst, der Saft mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S entbleit und im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Durch Aether wird aus dem Rückstande das Coriamyrtin ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 0,22%. — Schiefe, rhomboïdale Prismen. Schmeckt bitter. Sehr giftig. Schmelzp. 220°. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1,44 Thl., und 100 Thle. Alkohol 2,0 Thle. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harze und Zucker (?). Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° leicht ein und liefert einen schwarzen Körper, der sich in absolutem Alkohol löst. Fügt man einige Tropfen concentrirter Natronlauge zu dieser Lösung, so entsteht eine fuchsinrothe Färbung (empfindliche Reaktion). Beim Erhitzen von Coriamyrtin mit überschüssigem Kalk- oder Barythydrat auf 100° und Entfernen der gelösten Erden mit CO_2 erhält man spröde Salze (z. B. $Ba.C_{30}H_{46}O_{16}$), die sich sehr leicht in Wasser, aber wenig in kaltem Alkohol lösen. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist amorph, in Wasser löslich.

Hexacetylcoriamyrtin $C_{42}H_{48}O_{16} + 3H_2O = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{10} + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Coriamyrtin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. — Durchsichtige, spröde Masse. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Dibromcoriamyrtin $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Coriamyrtinlösung mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

26. Crocin $C_{58}H_{86}O_{31}$. *Vorkommen.* In den chinesischen Gelbschoten (Wongski, die Früchte von Gardenia grandiflora) (MAYER, *J.* 1858, 475; vrgl. ORTH, *J.* 1854, 663). — *Darstellung.* Die Gelbschoten werden mit Alkohol ausgekocht, vom Decokte der Alkohol abdestillirt und die mit viel Wasser verdünnte rückständige Flüssigkeit einige Tage mit Thonerdehydrat stehen gelassen. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und zieht das Schwefelblei mit kochendem Alkohol aus. — Rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Eine concentrirte wässrige Lösung wird auf Zusatz von Vitriolöl erst indigblau, dann violett. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ (der nur halb soviel CuO reducirt als Glukose) und Crocetin. $C_{58}H_{86}O_{31} + 4H_2O = C_{34}H_{46}O_{11} + 4C_6H_{12}O_6$.

Crocetin $C_{34}H_{46}O_{11}$. Dunkelrothes, amorphes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch etwas in Aether. Giebt mit Bleisalzen einen citronengelben Niederschlag. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie Crocin. ROCHLEDER (*J.* 1858, 475) hält das Crocin für identisch mit Polychroït, dem Farbstoff des Safrans.

27. Cyclamin $C_{20}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cyclamen europaeum (DE LUCA, *J.* 1857, 518), von Primula veris und wahrscheinlich überhaupt in den Primulaceen

(MUTSCHLER, *A.* 185, 214). — *Darstellung.* Die zerschnittenen Cyclamenknollen werden mit Alkohol von 65—70% ausgekocht und die Auszüge verdunstet. — Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 236° (M.). Der Staub erregt heftiges Nießen. Löslich in 71 Thln. Alkohol (von 96%) (M.); unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn, löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist opalisirend und schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (sehr schwer durch verdünnte Schwefelsäure) in Cyclamiretin und amorphen, rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker. $3C_{20}H_{34}O_{10} = 2C_{15}H_{22}O_2 + 4C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2$ (?) (M.). Auch Emulsin wirkt auf Cyclamin ein.

Cyclamiretin $C_{15}H_{22}O_2$. Weifs, amorph. Schmelzp.: 198° (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Vitriolöl violettroth. Liefert mit HNO_3 schliefslich Oxalsäure. Wird von schmelzendem Kali sehr schwer angegriffen; dabei entstehen Ameisensäure, Buttersäure und ein krystallisirter Körper.

Nach LUCA (*Bl.* 32, 417) ist das reine, mannitfreie Cyclamin amorph; mit Hefe längere Zeit in Berührung, spaltet es Glukose und Mannit ab. Vielleicht ist Cyclamin identisch mit Saponin.

28. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Daphne alpina (VAUQUELIN) und von D. Mezereum (Seidelbast) (GMELIN, BAER). — *Darstellung.* Das officinelle (alkoholische) Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet (ZWENGER, *A.* 115, 1; ROCHLEDER, *J.* 1863, 592; STÜNKEL, *B.* 12, 110). — Rektanguläre Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 100°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, etwas leichter in kaltem Alkohol und sehr leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt eine ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, aber nur sehr langsam die FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid färbt die concentrirte wässerige Lösung bläulich; beim Kochen scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag ab. Bleiessig bewirkt, in der Kälte, eine gelbe Färbung, und erst beim Kochen fällt ein gelblicher Niederschlag aus. — Daphnin ist isomer mit Aeskulin und zerfällt wie dieses, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin, in Daphnetin und Zucker. $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$.

Daphnetin $C_9H_6O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine alkoholische Lösung des officinellen Mezereum-Extraktes mit nicht zu viel HCl, verdampft auf dem Wasserbade, kocht den Rückstand mit Wasser aus, entfernt aus der wässrigen Lösung durch wenig Bleizucker Farbstoffe u. drgl. und fällt durch mehr Bleiacetat das Daphnetin aus. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2S (ZWENGER; STÜNKEL). — Gelbliche Prismen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 253—256°. Löslich in kochendem Wasser und noch leichter in heifsem, verdünntem Alkohol; äufserst wenig in Aether, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Sublimirbar. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Reducirt rasch Silbernitrat und alkalische Kupferlösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit HCl. Giebt mit Kalkhydrat, Barythydrat und Bleizucker gelbe Niederschläge. — $Pb.C_9H_4O_4$ (bei 100°) (ZWENGER).

Acetyldaphnetin $C_{11}H_8O_5 = C_9H_5(C_2H_3O)O_4$. Gelbliche Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. Aeufsert leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, schwieriger in Alkohol (STÜNKEL).

Benzoyldaphnetin $C_{16}H_{10}O_5 = C_9H_5(C_7H_5O)O_4$. Feine, warzenförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol (STÜNKEL).

Acetyltetrabromdaphnetin $C_{11}H_4Br_4O_5 = C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Aus Acetyldaphnetin und Brom bei 100° (STÜNKEL). — Krystalle. Schmilzt bei etwa 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w.; sehr wenig löslich in kochendem absolutem Alkohol.

29. Datiscin $C_{21}H_{22}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Datisca cannabina, welche in Lahore zum Gelbfärben der Seide benutzt wird (STENHOUSE, *A.* 98, 167). — *Darstellung.* Die Wurzeln werden mit Holzgeist ausgezogen, von dem Auszuge 1 Thl. des Holzgeistes abdestillirt und zum Rückstande heifses Wasser gegossen und heifs filtrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirte Datiscin löst man in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenig Wasser, wodurch zunächst beigemengtes Harz gefällt wird. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem,

ɜicht löslich in kaltem Alkohol, äufsert leicht in heifsem, wenig löslich in Aether. Löst ich in Alkalien und Erden mit tiefgelber Farbe. Schmeckt sehr bitter. Giebt mit Bleisalzen einen hellgelben, mit Eisenchlorid einen dunkel bräunlichgrünen Niederschlag. ɹiefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Bei der Einwirkung von concentrirter alpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verünnten Säuren in Glukose und Datiscetin. $C_{21}H_{22}O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6$.

Datiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, leicht öslich in Alkohol und äufserst leicht in Aether. Lässt sich zum Theil unzersetzt submiren. Giebt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure und beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

0. Digitaleïn $C_{22}H_{38}O_9$. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea und). lutea (WALZ, *J.* 1851, 567; 1858, 528; DELFFS, *J.* 1858, 528; vrgl. NATIVELLE, *J.* 872, 763). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit erbsäure gefällt und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlage mit PbO behandelt. Man filtrirt ɔermals, entbleit die Lösung durch H_2S und verdunstet. Aus dem so erhaltenen rohen Digitalin ıtzieht Aether **Digitalakrin** $C_{11}H_{22}O_2$, das aus Alkohol in Blättchen krystallisirt (WALZ). as in Aether Unlösliche wäscht man mit kaltem Alkohol (von 70%) und löst es in kochendem lkohol (von 80—85%) (DELFFS). — Mikroskopische, rundliche Körner. Leicht löslich ı Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich in Vitriolöl mit :hmutziggrüner Farbe (GOERZ, *J.* 1873, 816). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten äuren in Zucker und Digitaliretin $C_{16}H_{26}O_3.C_{22}H_{38}O_9 = C_{16}H_{26}O_3 + C_6H_{12}O_6$. Wirkt arkotisch.

Digitalin. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea (NATIVELLE, . 1869, 770). — *Darstellung.* Man erschöpft die Blätter durch Alkohol, fällt die Lösung urch Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$, welcher Digitin löst. Das Ungeste Digitalin wird mit Aether gewaschen (NATIVELLE, *Bl.* 23, 88). — Kleine, glänzende Nadeln. Viel wirksamer (narkotischer) als das amorphe Digitaleïn. Kaum löslich in Vasser, absolutem Aether und Benzol, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, in 12 Thln. altem und in 6 Thln. kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit rüner Farbe. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1873, 814) verliert Digitalin über Schwefelsäure ,8% Wasser. — GOERZ (*J.* 1873, 815) erhielt aus 3 Kilo Digitalisblättern 4,3 g Digitin, 3 g Digitaleïn und 0,015 g krystallisirtes Digitalin, das sich aber als ganz wirkungslos :wies. Das Digitin $(C_4H_9O_2)_x$ krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in Wasser, HCl_3 und Benzol, löst sich leicht in Aether und Alkalien. Es ist ein Glukosid.

SCHMIEDEBERG (*J.* 1875, 840) isolirte aus käuflichem Digitalin (aus Dig. purpurea argestellt): Digitonin $C_{31}H_{52}O_{17}$, Digitalin $C_5H_8O_2$, Digitaleïn und Digitoxin $_{21}H_{32}O_7$.

Nach KOSSMANN (*J.* 1875, 776) enthalten die Digitalisblätter anfänglich nur lösliches Digitalin $C_{27}H_{45}O_{15}$, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte äuren, in unlösliches Digitalin $C_{21}H_{33}O_9$ und Zucker zerfällt. $C_{27}H_{45}O_{15} = C_{21}H_{33}O_9$ - $C_6H_{12}O_6$. Das unlösliche Digitalin spaltet sich beim Kochen mit verd. Säuren in igitaliretin und Glukose. $C_{21}H_{33}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{25}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Digitaliretin geht eiter über in das Anhydrid $C_{15}H_{21}O_3$.

1. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Solanum Dulcamara GEISSLER, *J.* 1875, 828). — Amorph. Löslich in Alkohol und Essigäther. Giebt mit leiessig einen Niederschlag $Pb.C_{22}H_{32}O_{10} + 3H_2O$ (und $+ 5H_2O$). Wird durch verinnte Säuren in ein Harz Dulcamaretin und Zucker gespalten. $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O$ $= C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

2. Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* Neben Arbutin, in den Blättern von Arcstaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 685). In den Blättern und Zweigen von Ledum alustre (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 573). — Braungelbes, klebendes Harz. Schmeckt tensiv bitter. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in flüssiges, flüchtiges ricinol und Zucker. $C_{34}H_{56}O_{21} + 4H_2O = C_{10}H_{16}O + 4C_6H_{12}O_6$. Das Ericinol wird auch ɹi der Spaltung des Pinipikrins gebildet.

3. Fragarianin. *Vorkommen.* In der Wurzel von Fragaria vesca (PHIPSON). — twas löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation wenig renzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Spaltet sich beim ochen mit HCl in Zucker und rothes, amorphes Fragarin.

4. Frangulin $C_{20}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Faulbaumrinde (Rhamnus Frangula) CASSELMANN, *A.* 104, 77; FAUST, *A.* 165, 230). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit rdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit HCl gefällt, der Niederschlag mit überhüssiger Kalilauge nochmals gekocht und durch HCl gefällt. Der getrocknete Niederschlag

wird wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — Citronengelbe, krystallinische Masse mit mattem Seidenglanz. Schmelzp.: 226° (F.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in kochendem Benzol und in 160 Thln. warmem Alkohol (von 80%) (C.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelrubinrother Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe. Löst sich in kaltem Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt beim Kochen mit HCl in Frangulinsäure und Zucker. $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$.

35. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$ (bei 200°). *Vorkommen.* In der Rinde von Fraxinus ornus (SALM-HORSTMAR, *J.* 1857, 525). In der Rinde der Rosskastanie (STOKES, 1859, 578; ROCHLEDER, *J.* 1860, 556; 1863, 589). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Faulbaumrinde wird erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag liefert, beim Behandeln mit H_2S, Fraxin (SALM). Nach ROCHLEDER wird Fraxin aber auch schon durch Bleizucker gefällt. — Nadeln. Verliert — aus H_2O umkrystallisirt — erst oberhalb 200° rasch alles Krystallwasser; das aus heißem Alkohol krystallisirte Fraxin wird schon bei 110—113° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem. Die stark verdünnte wässrige Lösung zeigt, auf Zusatz von Spuren von Alkalien, eine blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Eisenchlorid bewirkt erst eine grüne Färbung und dann einen citronengelben Niederschlag. Mit NH_3 und Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Fraxetin und Glukose. $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$. — Reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

Fraxetin $C_{10}H_8O_5$ (SALM, *J.* 1859, 576). Tafeln (aus Alkohol). Löslich in 1000 Thln. kaltem und in 300 Thln siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist; löslich in Aether und in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. Bildet mit den Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_{15}$. *Vorkommen.* In der Rinde der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1863, 591). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Spaltet sich beim Kochen mit HCl unter Bildung von Fraxetin.

36. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Enzianwurzel (Gentiana lutea) (KROMAYER, *J.* 1862, 483). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der frischen Wurzel wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. (Die Kohle entzieht der Lösung nicht alles Gentiopikrin). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit PbO erwärmt. Man filtrirt abermals und entbleit das Filtrat durch H_2S. — Bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp.: 120—125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Gentiogenin und gährungsfähigem Zucker. $C_{20}H_{30}O_{12} = C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

37. Gerbsäuren (vrgl. Gerbstoffe). 1. **Chinagerbsäure.** *Vorkommen.* In sehr kleiner Menge in der Königs-Chinarinde (SCHWARZ, *J.* 1851, 411). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Decokte durch Magnesia etwas Chinaroth entfernt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovasäure und etwas Chinaroth bleiben beim Schwefelblei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinaroth zurück bleibt. Das essigsaure Filtrat fällt man mit NH_3 und Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Sehr hygroskopische, gelbe Masse. Absorbirt lebhaft Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker und Chinaroth (REMBOLD, *A.* 143, 270).

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinagerbsäure mit verd. Schwefelsäure (REMBOLD). — Braunrothes Pulver. Giebt beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Protokatechusäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ sehr feinflockige, dunkelrothbraune Niederschläge: $Ca.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°) und $Ba.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°).

Nach SCHWARZ ist in der Chinarinde ein Chinaroth $C_{12}H_{14}O_7$ enthalten, das auch entsteht wenn eine ammoniakalische Lösung von Chinagerbsäure an der Luft stehen bleibt. Es kann der Rinde durch NH_3 entzogen werden. Man fällt es aus dieser Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und zerlegt das ungelöste Chinaroth Salz mit HCl. Es ist chokoladenbraun; in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe (Das Chinaroth, welches sich beim Zerlegen

der Chinagerbsäure mit H_2SO_4 bildet, löst sich nach SCHWARZ in Alkalien mit lauchgrüner Farbe).

Nach STAEHELIN und HOFSTETTER hat das Chinaroth (Chinaphlobaphen) aus Chinarinde dieselbe Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_{12}$, wie das Phlobaphen aus Kiefernrinde. Es liefert beim Schmelzen mit Kali viel Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 143, 307).

2. **Chinovagerbsäure** $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ. *A.* 79, 129). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat vom Niederschlage in 3 gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleiessig ausgefällt und die 2 andern Drittel hinzugeben. Man filtrirt und fällt nun durch Bleiessig alle Chinovagerbsäure. — Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit NH_3 eine braune Färbung. Absorbirt, bei Gegenwart von Alkalien oder Erden, Sauerstoff. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Zucker und Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$ (REMBOLD, *A.* 143, 273).
Salze: HLASIWETZ.

Chinovaroth $C_{28}H_{36}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ). — *Darstellung.* Durch Ausziehen der Rinde mit NH_3 und Fällen der Lösung mit HCl. — Fast schwarzes, glänzendes Harz. Beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von alkoholischem Bleiacetat völlig gefällt. Verbindet sich mit CaO und BaO zu unlöslichen Salzen. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure (REMBOLD).

3. **Eichengerbsäure** $C_{17}H_{16}O_9$ (ETTI), $C_{14}H_{14}O_7$ (LÖWE). *Vorkommen.* In der Eichenrinde. Im Thee (ROCHLEDER, *A.* 63, 205). — *Darstellung.* Gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40—50° getrocknet, dann gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei die Bastfasern zurückbleiben. Das durchgesiebte Pulver wird in gelinder Wärme mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, die Lösung mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt und dann mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt. Der Essigäther wird abdestillirt, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Pulver befreit man durch absoluten Aether von Gallussäure und Harz, zieht dann durch ein alkoholfreies Gemisch von 3 Thln. Essigäther und 1 Thl. Aether die Gerbsäure aus; ungelöst bleibt Phlobaphen (ETTI, *M.* 1, 264). — Eichenlohe wird durch Aether von Gallussäure befreit und dann mit Alkohol erschöpft. Man verdunstet den Alkohol, behandelt den Rückstand mit Aether und dann mit Wasser. In Lösung geht die Gerbsäure, ungelöst bleibt Phlobaphen. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, nach dem Verdünnen und Stehenlassen, Phlobaphen ab. Man filtrirt und dampft ein, wobei wieder Phlobaphen ausfällt. Die stark concentrirte Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und durch erneutes Verdünnen mit Wasser von Phlobaphen befreit (BOETTINGER, *A.* 202, 270). — Man erschöpft Eichenrinde mit Weingeist (von 90%), verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup und vermischt diesen mit dem 8—10-fachen Volumen Wasser. Hierdurch wird Eichenroth gefällt, von dem weitere Mengen durch Eintragen von NaCl niedergeschlagen werden. Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat zunächst durch Aether Gallussäure und zieht dann durch Essigäther die Eichengerbsäure aus (LÖWE, *Fr.* 20, 210). — Röthlichweißes Pulver. Geht bei 130—140° in das Anhydrid über. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünntem Weingeist, schwerer in Essigäther, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weißlichgelben Niederschlag (bei Gegenwart von Anhydrid ist derselbe schmutzig röthlichgelb); sie wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag). Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol wird durch Leim gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder auch bei längerem Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien — aber nicht durch Emulsin — in Zucker und Eichenroth (BÖTTINGER). Der Zucker ist ein süßer und zugleich widerlich bitter schmeckender Syrup, der FEHLING'sche Lösung leicht reducirt. Formel: $C_{12}H_{18}O_9$ GRABOWSKI, *A.* 145, 2). Der Zucker ist Glukose (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598); daneben scheiden sich, durch mehrmonatliches Stehen, noch Krystalle von Quercit ab (BÖTTINGER). Beim Kochen von Eichengerbsäure mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) entsteht ein rothes Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$ (s. S. 1812); beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit verd. H_2SO_4 (1 : 6) auf 130—140° wird etwas Gallussäure gebildet; beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—180° scheint etwas Methylchlorid zu entstehen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protokatechusäure, etwas Brenzkatechin und eine Spur Phloroglucin.

Nach ETTI ist die Eichengerbsäure kein Glukosid; bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ und geht bei 130—140° in das Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. Der von BÖTTINGER beobachtete Zucker findet sich in der Rinde im freien Zustande vor (ETTI, *B.* 14, 1826). Auch LÖWE fand, dass die Eichengerbsäure kein Glukosid ist.

Bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, bei 120°: $C_{28}H_{28}O_{14}$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker wird ein Salz $C_{28}H_{28}O_{14}.3PbO$ erhalten. Beim Erhitzen mit 2-procentiger Schwefelsäure auf 110° wandelt sich die Eichengerbsäure in ein Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ (bei 120°) um, das ein rothbraunes, in Alkohol unlösliches Pulver bildet. Das in der Eichenrinde erhaltene Eichenroth fand LÖWE nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ (bei 120°) zusammengesetzt. Es löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber erheblich in einer wässrigen Eichengerbsäurelösung; leicht in Alkohol (von 90%). Die Lösung in wässrigem Alkohol verhielt sich gegen Leim und Eisenoxydlösung ganz wie Eichengerbsäure. Bleisalz des Eichenrothes: $C_{28}H_{28}O_{14}.PbO$ (bei 100°). Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 110° geht das Eichenroth in das Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ der Eichengerbsäure über. Auch beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit Wasser auf 110° entstehen Eichenroth und das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_{12}$ (LÖWE).

Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. *Vorkommen.* In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 268). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Eichengerbsäure auf 130—140° (ETTI). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther und Aether. Wird aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Leim gefällt. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und Brenzkatechindimethyläther. Wandelt sich bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren in ein braunrothes Pulver $C_{34}H_{22}O_{16}$ (bei 130° getrocknet) um, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löst. Die alkoholische Lösung des Anhydrids giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. — $Ba.C_{34}H_{28}O_{17}$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $BaCl_2$.

Eichenphlobaphen (Eichenroth) $C_{14}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 180°) oder $C_{34}H_{26}O_{15}$?. *Vorkommen.* In der Eichenrinde (GRABOWSKI, *A.* 145, 3; OSER, *J.* 1876, 903; BOETTINGER, *A.* 202, 270). — *Bildung.* Beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnten Säuren (GRABOWSKI; BÖTTINGER). — *Darstellung.* Aus Eichenlohe (s. Eichengerbsäure). Das Phlobaphen wird mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei mit der Gerbsäure viel Phlobaphen in Lösung geht. Man verdampft die alkoholischen Auszüge und entzieht dem Rückstande durch heißes Wasser die beigemengte Gerbsäure (BOETTINGER). — Zu Klumpen zusammengeballtes, röthlichbraunes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol; unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Soda. Löslich in Eichengerbsäurelösung und mit rothbrauner Farbe in Alkalien; die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff. Wird von Eisenchlorid geschwärzt. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3, CrO_3, $KMnO_4$) total verbrannt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—230° in CO_2 und ein schwarzes Pulver $C_{12}H_8O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Pyrogallolanhydrid?, s. Pyrogallol).

Triacetylphlobaphen $C_{20}H_{16}O_9 = C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phlobaphen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BÖTTINGER). — Aehnelt dem Phlobaphen. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Alkalien und MgO leicht verseift.

Tribenzoylphlobaphen $C_{35}H_{22}O_9 = C_{14}H_7(C_7H_5O)_3O_6$. Grauschwarz. Wird schon bei längerem Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

Nach ETTI (*M.* 1, 270) kommt dem Eichenroth in der Eichenrinde die Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ zu; es ist indentisch mit dem Produkte, das beim Erhitzen der Eichengerbsäure auf 140° entsteht. Diese Säure geht beim Kochen mit verd. Säuren in ein Eichenroth $C_{34}H_{26}O_{15}$ über, das aber in Alkohol leicht löslich ist und FEHLING'sche Lösung reducirt.

Eichenroth von LÖWE — s. oben.

In der Lohgerberei bewirken Eichengerbsäure und das Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung, doch hat das Phlobaphen dabei den größeren Antheil, es ist das eigentlich gerbende Princip. Wenn man lohgares Leder erst mit verdünnter Sodalösung erschöpft und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, so wird viel Phlobaphen und nur sehr wenig Gerbsäure ausgezogen (BOETTINGER).

Der Gerbstoffgehalt in den Eichenknospen ist viel größer als jener der Zweige. In den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend; er nimmt im Winter ab. Die Eichenblätter enthalten viel und zwar dieselbe Gerbsäure wie die Rinde und daneben Ellagsäure (OSER, *J.* 1876, 903).

4. Farbiger Gerbstoff des **Erlenholzes** (Alnus glutinosa) (DREYKORN, REICHARDT, *J.* 1870, 858). — *Darstellung.* Erlenholzsägemehl wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2; schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss in

verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. Wird durch Leimlösung gefällt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren und auch bei der Einwirkung von Fermenten, in Erlenroth und Zucker. $3C_{27}H_{28}O_{11} + 3H_2O = 3C_{28}H_{22}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phoroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure. — $Pb.C_{27}H_{26}O_{11}$ und $2Cu(C_{27}H_{27}O_{11})_2.Cu(HO)_2$. Niederschläge.

Erlenroth $C_{28}H_{22}O_8$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraun; unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Geht bei 130° in $C_{46}H_{38}O_{18}$ über. — $Pb_2.C_{48}H_{34}O_{13}$ (bei 130°). Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Erlenroth mit Bleiacetat erhalten.

5. **Filixgerbsäure.** *Vorkommen.* In der Farrenwurzel (von Aspidium Filix Mas) (MALIN, *A.* 143, 276). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Farrenwurzel wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Man zerlegt den Niederschlag mit H_2S. — Amorph. Wenig löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in gewöhnlichem. Giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende, Färbung. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird von Leimlösung gefällt. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und in Filixroth.

Filixroth $C_{26}H_{18}O_{12}$. Löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure.

6. **Granatgerbsäure** $C_{20}H_{16}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Granatwurzelrinde (REMBOLD, *A.* 143, 285). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Rinde wird partiell mit Bleizucker gefällt; es schlägt sich zunächst Galläpfeltannin und dann Granatgerbsäure nieder. — Amorphes, grünlichgelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig, unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und Ellagsäure. $C_{20}H_{16}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_8$.

7. Gerbsäure der **Hopfenzapfen** $C_{23}H_{24}O_{13}$ (ETTI, *A.* 180, 223). *Darstellung.* Die Hopfenzapfen werden nach einander mit Aether und absolutem Alkohol erschöpft und dann mit Weingeist (von 70 Volumproc.) ausgezogen. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker erst einen röthlichen Niederschlag des Phlobaphens, dann einen reingelben der Gerbsäure. Der zweite Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit verdünntem Alkohol extrahirt. Die Gerbsäure wird durch Lösen in reinem Essigäther gereinigt. — Rehfarbenes Pulver; leicht löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und Essigäther, weniger in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren und NaCl gefällt. Reducirt alkalische Kupferlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung; mit Kalk und Baryt entstehen braungelbe Niederschläge.

Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. *Darstellung.* Wird aus dem Bleiniederschlage (s. Hopfengerbsäure) durch H_2S in Freiheit gesetzt. Es bleibt beim Schwefelblei und wird aus diesem durch verdünnten Alkohol ausgezogen. — Schwarzrothe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich — in nicht völlig trocknem Zustande — in Alkalien, wenig in verdünnten Mineralsäuren, etwas mehr in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Glukose und Hopfenroth. $C_{50}H_{46}O_{25} + 2H_2O = C_{38}H_{26}O_{15} + 2C_6H_{12}O_6$. Das völlig oder fast völlig ausgetrocknete Phlobaphen ist äufserst wenig löslich in verdünntem Alkohol und Alkalien und wird von verd. Schwefelsäure kaum angegriffen.

Das **Hopfenroth** $C_{38}H_{26}O_{15}$ ist ein zimmtfarbenes Pulver, dessen Lösung in Alkalien FEHLING'sche Lösung nicht reducirt. Beim Schmelzen mit Alkalien liefert es Phloroglucin und Protokatechusäure.

8. **Kaffeegerbsäure** $C_{15}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* An Magnesia und Kalk gebunden in den Kaffeebohnen (ROCHLEDER, *A.* 59, 300). In der Caïncawurzel (von Chiococca racemosa) (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Kaffeebohnen werden mit Alkohol (von 40°) ausgekocht, die filtrirte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die abermals filtrirte und dann zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol vertheilt und durch H_2S zerlegt (ROCHLEDER, *A.* 66, 35). — Gummiartige Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silberlösung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft grün durch Sauerstoffabsorption. Das Calcium- und Baryumsalz sind gelb, färben sich aber an der Luft rasch grün. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, giebt mit $K_2Cr_2O_7$ einen braunen, gelatinösen Niederschlag ($2Cr_2O_3.C_{42}H_{60}O_{78}$?) (ROCHLEDER, *J.* 1857, 311). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Kocht man Kaffeegerbsäure mit conc. Kalilauge, so zerfällt sie in einen syrupförmigen Zucker

$C_8H_{10}O_4$ (bei 60°) und in Kaffeesäure (HLASIWETZ, *A.* 142, 220). $C_{15}H_{18}O_8 = C_8H_{10}O_4 + C_9H_8O_4$.

Nach ROCHLEDER (*A.* 66, 39) findet sich Kaffeegerbsäure auch in den Blättern von Ilex paraguayensis und liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin (*J.* 1851, 410). Beides fanden GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL (*J.* 1856, 815) nicht bestätigt. Auch ARATA (*J.* 1876, 938) erklärt die Gerbsäure der Ilexblätter für verschieden von jener der Kaffeebohnen.

Salze: ROCHLEDER, *A.* 59, 300; 66, 35. — $Ba(C_{15}H_{17}O_8)_2$ (bei 100°). **Amorph**, leicht löslich in Wasser; mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein gelber Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{16}O_8$. Hellgelber Niederschlag. — $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$. — $Pb_2.C_{15}H_{14}O_8$ (bei 100°).

Viridinsäure. *Vorkommen.* In den Kaffeebohnen; die grüne Farbe der Bohnen rührt von einem Gehalte an viridinsaurem Calcium her (ROCHLEDER, *A.* 63, 197). — *Bildung.* Durch Oxydation von Kaffeegerbsäure an der Luft, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (ROCHLEDER). Man neutralisirt die grüne Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Amorphe, braune Masse; leicht löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit carminrother Farbe; Wasser **fällt** aus der Lösung blaue Flocken. Die wässrige Lösung der Viridinsäure wird durch Alkalien grün gefärbt und giebt mit Barytwasser einen bläulichgrünen Niederschlag. — $Ba_2.C_{14}H_{18}O_{11}$. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$ und $Pb.C_{14}H_{14}O_9$ — blaue Niederschläge.

Nach VLAANDEREN und MULDER (*J.* 1858, 261) enthalten der gelbe und blaue Javakaffee sechs verschiedene Säuren.

9. **Nucitannin.** *Vorkommen.* Neben Ellag- und Gallussäure in den Epispermen der Wallnüsse (PHIPSON, *Z.* 1869, 668). — Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Bleiessig gefällt. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und **Rothsäure** $C_{14}H_{12}O_7$. Diese ist braunroth, amorph, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{28}H_{24}O_{15}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$. Olivenfarbiger Niederschlag.

10. **Quebrachogerbsäure** $C_{26}H_{27}O_{10}$ (?). In Quebracho colorado (ARATA, *J.* 1879, 906). — Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Mit HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali oder Behandeln mit H_2SO_4 werden Phloroglucin und Protokatechusäure gebildet.

11. **Ratanhiagerbsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Krameria triandra (WITTSTEIN, *J.* 1854, 656; GRABOWSKI, *A.* 143, 274). — *Darstellung.* Officinelles Ratanhiaextrakt (durch Ausziehen der Wurzelrinde mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung bereitet) wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Roth; löst sich in Wasser zur trüben Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker und in Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth $C_{26}H_{22}O_{11}$ (GRABOWSKI). Rothbraunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. — Isomer mit dem Spaltungsprodukte der Kastaniengerbsäure (s. d).

12. **Rheumgerbsäure** $C_{26}H_{26}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Rhabarberwurzel (KUBLY, *Z.* 1868, 308). — Gelbbraunes Pulver, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Reducirt Silberlösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in gährungsfähigen Zucker und **Rheumsäure**. $C_{26}H_{26}O_{14} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{16}O_9$. — $2PbO.C_{26}H_{26}O_{14}$. Weißgrauer Niederschlag.

Rheumsäure $C_{20}H_{16}O_9$. Aehnelt der Rheumgerbsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Fällt Leimlösung und Alkaloïde.

38. Globularin $C_{30}H_{44}O_{14}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Globularia Alypum *L.* (WALZ, *J.* 1860, 560). — Zerfällt durch verdünnte Säuren in Zucker, **Globularetin** $C_{12}H_{14}O_3$ (weißer, pulveriger, in der Wärme zu einem Harze zusammenfließender Körper) und **Paraglobularetin** $C_{12}H_{16}O_4$ (Pulver, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether). $C_{30}H_{44}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{14}O_3 + C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$.

39. Glykolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$. *Vorkommen.* Im Tannenholz (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 223). — *Darstellung.* Geraspeltes Tannenholz wird anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. — Gelblichweiß. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; nur spurenweise löslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Lignose. $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_{11}$. Liefert beim Schmelzen mit Kali Essigsäure, Bernsteinsäure und Brenzkatechin (?).

40. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der Conkretionen in

den Birnen (ERDMANN, *A.* 138, 1). — *Darstellung.* Die Birnen werden mit Wasser weich gekocht, zum Brei zerrieben und auf ein großes Metallsieb gebracht. Aus dem zurück gebliebenen Brei scheidet man durch Schlämmen die Conkretionen ab. Sie werden längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. — Schwach gelbrothe, kleine Körner. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Alkalien, kalten verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Drupose $C_{12}H_{20}O_8$ (S. 1035).

41. Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$. *Vorkommen.* In der Süßholzwurzel (von Glycyrrhiza glabra *L.* und G. glandulifera — Südsibirien, Ungarn, Griechenland) (VOGEL, *A.* 48, 347; LADE, *A.* 59, 224), an Ammoniak gebunden (HABERMANN, *A.* 197, 105). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten. Sie scheidet sich aus der heißen, wässrigen Lösung als Gallerte aus, die zu einer braunen, dem Albumin ähnlichen, Masse eintrocknet. Quillt in kaltem Wasser gallertartig auf und löst sich in kochendem Eisessig. Kaum löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 100°. Schmeckt rein süß; reagirt deutlich sauer; zerlegt bei Siedehitze langsam die Carbonate der Erden. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Dreibasische Säure; ihr saures Ammoniak- und Kaliumsalz krystallisiren gut und schmecken intensiv süß. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Glycyrrhetin, ein braungelbes Harz (GORUP, *A.* 118, 241), das beim Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoësäure liefert (WESELSKY, *B.* 9, 1158).

Salze: HABERMANN. — $NH_4.C_{44}H_{62}NO_{18}$. *Darstellung.* Aus der Süßholzwurzel. Man löst käufliches Glycyrrhizin ammoniacale (das eingedickte, wässrige Extrakt der Süßholzwurzel) in kochendem Eisessig, filtrirt kochend heiß und lässt das erkaltete Filtrat einige Tage über Kalk stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit etwas Eisessig und einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und dann abgepresst. Man krystallisirt sie zweimal aus Eisessig und dann 2—3 Mal aus absolutem Alkohol um (HABERMANN, *A.* 197, 110). — Schwach gelbliche Blättchen. Unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in Wasser oder in schwachem Alkohol als amorphe, gummiartige Masse ab. Sehr leicht löslich in Alkalien. Durch Verdunsten einer Lösung des sauren Salzes in überschüssigem Ammoniak, über H_2SO_4, hinterbleibt das neutrale Salz $(NH_4)_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$ als amorphes, hellbraungelbes Gummi, das sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löst. Schmeckt widerlich süß. — $K.C_{44}H_{62}NO_{18}$. Feinkörnig, krystallinisch. Quillt in kaltem Wasser zur Gallerte auf; löst sich leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol (von mehr als 90 %). Schmeckt viel süßer wie Rohrzucker und das saure glycyrrhizinsaure Ammoniak. — $K_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$. Gelblichweiße, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt das saure Salz. — $Ba_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Flockiger Niederschlag; wenig löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (Vrgl. SESTINI, *J.* 1878, 930). — $Pb_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Gelbbraunes Gummi; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, löslich in Eisessig.

Die krystallisirte Glycyrrhizinsäure ist nach SESTINI (*J.* 1879, 921) ein Abkömmling des natürlich vorkommenden amorphen Glycyrrhizins. — Für die Kalk- und Barytverbindungen des Letzteren giebt S. die Formeln: $3CaO.5C_{24}H_{36}O_9$ und $3BaO.5C_{24}H_{36}O_9$.

42. Gratiolin $C_{20}H_{34}O_7$. *Vorkommen.* Im Kraute von Gratiola officinalis, neben Gratiosolin, Gratiolakrin u. s. w. (WALZ, *J.* 1858, 518). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Gratioletin $C_{17}H_{28}O_3$ (krystallisirbar, unlöslich in Wasser und Aether) und Gratioleretin $C_{17}H_{28}O_3$ (harzartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether).

Das **Gratiosolin** $C_{46}H_{84}O_{25}$ wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht gespalten in Zucker und in Wasser lösliches **Gratiosoletin** $C_{40}H_{68}O_{17}$. Dieses spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, weiter zu Zucker, **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (löslich in Aether) und **Hydrogratiosoleretin** $C_{34}H_{56}O_{11}$ (unlöslich in Aether).

43. Glukosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von **Hedera helix** (Epheu) (VINCENT, *Bl.* 35, 231; vrgl. HARTSEN, *J.* 1875, 827). — *Darstellung.* Das trockne alkoholische Extrakt der Blätter wird mit kaltem Benzol gewaschen und dann in kochendem Aceton aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (V.). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter schwacher Färbung bei 233°. $[\alpha]_D = -47,5°$ (in Alkohol gelöst). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn; sehr wenig löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether. Reichlich löslich in kochendem Alkohol (von 90 %); leicht in heißen Alkalien. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in einen krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker, der FEHLING'sche Lösung reducirt und ein **Spaltungsprodukt** $C_{26}H_{44}O_6$, das bei 278—280° schmilzt, mikroskopische Prismen bildet und in Alkohol weniger löslich ist als die Stammsubstanz; $[\alpha]_D = +42,6°$.

44. Helicin $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ mit verdünnter Salpetersäure (PIRIA, *A.* 56, 64). Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrose mit Salicylaldehydkalium. $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_7H_5O_2K + 4C_2H_6O = C_{13}H_{16}O_7 + KCl + 4C_2H_5.C_2H_3O_2$ (MICHAEL, *Am.* 1, 309). — *Darstellung.* Man übergiefst in flachen Schalen oder Tassen je 10 g Salicin mit 80 g verdünnter Salpetersäure (von 20° B.), die mit etwas salpetriger Säure oder NO_2 versetzt ist, und filtrirt nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin ab. Die Filtrate geben nach 4—6-wöchentlichem Stehen noch etwas Helicin. Dieses wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 154, 19). — Kleine, sehr feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 175°. Löslich in 64 Thln. Wasser bei 8°; sehr leicht löslich in heifsem, unlöslich in Aether; ist in gewöhnlichem Alkohol löslicher als in Wasser. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien, verdünnten Säuren oder Fermenten (Synaptas) in Glukose und Salicylaldehyd. $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O_2$. Wird von Natriumamalgam in Salicin übergeführt (LISENKO, *J.* 1864, 588). — $C_{13}H_{16}O_7.NaHSO_3$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse (SCHIFF, *A.* 210, 126).

Helicinleucindisulfit $C_{19}H_{31}NSO_{12} = C_{13}H_{16}O_7.C_6H_{13}NO_2.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässrige Helicinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 126). — Syrup, der nur sehr schwer krystallisirt.

Amidobenzoësaures Helicin $C_{20}H_{23}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von m-Amidobenzoësäure in wässriger Helicinlösung (SCHIFF, *B.* 12, 2033). — Blättchen (aus Alkohol), Schmelzp.: 142°. Verbindet sich direkt mit SO_2 (?).

Amidocuminsaures Helicin $C_{23}H_{29}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_{10}H_{13}NO_2$ (SCHIFF).

Auch die beiden **Amidosalicylsäuren** geben mit Helicin krystallisirte Additionsprodukte.

Isohelicin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Helicin auf 180—185°. Wird leichter erhalten durch Befeuchten von Helicin mit 1 procentiger Salpetersäure und mehrtägiges Liegenlassen an der Luft und darauf folgendas Erhitzen auf 110—115° (SCHIFF, *B.* 14, 318). Durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol wird das unveränderte Helicin entfernt. — Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein amorphes Pulver. Zersetzt sich völlig bei 250° ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig. Verbindet sich nicht mit NH_3 und Rosanilindisulfit. Spaltet sich sehr langsam, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), in Glukose und Salicylaldehyd. Wandelt sich beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure in normales Helicin um.

Tetracetohelicin $C_{21}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Helicin mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr reichlich in heifsem Alkohol. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose, Salicylaldehyd und Essigsäure gespalten.

Benzoylhelicin $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Populin mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (PIRIA, *A.* 96, 379). Beim Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 23). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Magnesia in Benzoësäure und Helicin, beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure, Salicylaldehyd und Glukose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin $C_{41}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (SCHIFF). — Weifse Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicinanilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren zunächst in Glukose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylaldehyd. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 100—120° über in das

Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Wird von verdünnter Schwefelsäure viel schwieriger zersetzt als das Monoanilid (SCHIFF).

Tetracetylanilid $C_{27}H_{29}NO_{10} = C_{19}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetracetylhelicin mit Anilin auf 80° (SCHIFF). — Gelblichweifses, sandiges Pulver. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Benzoylhelicindianilid $C_{32}H_{30}N_2O_6 = C_{25}H_{25}(C_7H_5O)N_2O_5$. *Bildung.* Aus Benzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF). — Braune Harzmasse.

Tetrabenzoylhelicindianilid $C_{53}H_{42}N_2O_9 = C_{25}H_{22}(C_7H_5O)_4N_2O_5$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF). — Braune Harzkügelchen, wenig löslich in heifsem Alkohol.

Helicintoluid $C_{20}H_{23}NO_6$ (SCHIFF). Liefert beim Behandeln mit Anilin ein Anilidtoluid $C_{26}H_{28}N_2O_5$.

Tetracetylhelicintoluid $C_{28}H_{31}NO_{10} = C_{20}H_{19}(C_2H_3O)_4NO_6$. Das Tetracetylhelicinanilid liefert beim Erhitzen mit Toluidin auf 170° ein **Anilidtoluid** $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (SCHIFF). — Liefert beim Kochen mit Magnesia und Wasser Magnesiumacetat, 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. Acettoluid.

Tetrabenzoylhelicintoluid $C_{48}H_{39}NO_6$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 100° (SCHIFF). — Amorphes, braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylhelicinditoluid $C_{55}H_{46}N_2O_9$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 150° (SCHIFF). — Fast schwarze, pechartige Masse.

Chlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Helicin mit Chlorwasser (PIRIA). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, je nach dem Krystallwassergehalt, als amorphe, gelatinöse Masse oder in kleinen Nadeln ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren oder mit Synaptas in Glukose und Chlorsalicylaldehyd. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt PIRIA ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löste sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Von Alkalien, verdünnten Säuren und Synaptas wurde es nicht angegriffen.

Bromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$. Gelatinös; trocknet zu einem schmutzigweifsen, amorphen Pulver aus (PIRIA).

Helicoïdin $C_{26}H_{34}O_{14}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (PIRIA). $2C_{13}H_{18}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$. — Nadeln. Aehnelt dem Helicin. Wird durch Säuren, Alkalien und Fermente in Glukose, Saligenin und Salicylaldehyd gespalten.

Oktacetylhelicoïdin $C_{42}H_{50}O_{22} = C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHIFF, *A.* 154, 28). — Drusenförmige Aggregate. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Helicoïdindianilid $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Anilin auf 60—80° (SCHIFF). — Gelbe, amorphe Masse.

45. Helleboreïn $C_{26}H_{44}O_{15}$. *Vorkommen.* Findet sich in der schwarzen Nieswurz (Helleborus niger *L.*) viel reichlicher vor, als in der Wurzel von H. viridis *L.* (HUSEMANN, MARMÉ, *A.* 135, 55). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Niederschlag durch Na_2SO_4 oder Na_2HPO_4 vom Blei befreit. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat stark und fällt dann mit Gerbsäure aus. Der abgepresste Niederschlag wird mit Alkohol und Bleiglätte angerührt, zur Trockne verdunstet und dann mit Weingeist ausgekocht. Die stark concentrirte alkoholische Lösung fällt man mit Aether. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in reinem Aether. Starkes Gift. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht in Glukose und Helleboretin. $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$.

Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$. Graugrünes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt oberhalb 200°. Nicht giftig.

46. Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$. *Vorkommen.* Findet sich nur spurenweise in der schwarzen Nieswurz, reichlicher, aber immer nur sparsam, in der grünen Nieswurz (HUSEMANN, MARMÉ). — *Darstellung.* Die Wurzel von Helleborus viridis wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgeschüttelt. Beim Erkalten krystallisirt Helleborin, während Helleboreïn in Lösung bleibt. Ersteres wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt und verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Weingeist und $CHCl_3$. Noch stärker giftig als Helleboreïn. Färbt sich beim Uebergiefsen mit Vitriolöl hochroth und löst sich dann langsam mit gleicher Farbe (empfindliche Reaktion.) Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder besser mit syrupförmiger Chlorzinklösung in Glukose und Helleboresin. $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$.

Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4$. Weifsgraues Pulver. Erweicht und bräunt sich bei 140—150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, gut löslich in kochendem Alkohol.

47. Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Aurantiaceen: In den Apfelsinen (besonders in den unreifen) und Citronen, aber nicht in den Früchten von Citrus decumana, C. Bigaradia und C. vulgaris (PFEFFER, *B.* 9, 27); in Citrus aurantium *Risso*, C. limonum, C. medica u. a. (PATERNÒ, BRIOSI, *B.* 9, 250). — *Darstellung.*

Die gröblich gepulverte, getrocknete, unreife, bittere Orangefrucht (Poma aurantii immaturi) wird so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und dann mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1°/₀ NaOH zugesetzt ist. Die Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 90°/₀) ausgekocht, dann in stark verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und das Filtrat mit CO_2 gefällt (HOFFMANN, *B.* 9, 28, 690; TIEMANN, WILL, *B.* 14, 948). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 251° (TIEMANN, WILL). Sehr hygroskopisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. heifsem. Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton; etwas löslich in Alkohol und besonders in heifser Essigsäure und in Anilin. Ziemlich löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar; zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Abscheidung von Hesperitinsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Protokatechusäure. Verdampft man Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit H_2SO_4 und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von roth zu violett auf (H.). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glukose und Hesperitin. $C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$.

Hesperitin $C_{16}H_{14}O_6 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2.C_6H_3(OH)_2$ (HOFFMANN, *B.* 9, 687). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Hesperidin mit 5—6 Thln. eines 2°/₀ H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol auf 120°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder (TIEMANN, WILL). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 226° (T., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt intensiv süfs. Giebt mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt beim Erhitzen mit KOH auf 100° in Phloroglucin und Isoferulasäure $CH_3O.C_9H_7O_3$. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Werden Hesperidin oder Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch HCl aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst (T., W.).

Aurantiin (Hesperidin, Naringin) $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In allen Theilen, besonders den Blüthen, von Citrus decumana (Java) (DE VRIJ; HOFFMANN, *B.* 9, 691; *J.* 1879, 909). — Kleine, citronengelbe, monokline Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 171°. $[\alpha]_j = -64,57°$. Schmeckt intensiv bitter. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleiacetat nicht gefällt, durch Bleiessig nur in conc. wässriger Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Liefert bei der Behandlung mit Säuren Glukose(?). Beim Schmelzen mit Kali wird keine Protokatechusäure gebildet.

48. Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der stängeligen Jalape (MAYER, *A.* 95, 129). Im Scammoniumharz (SPIRGATIS, *A.* 116, 289). — *Darstellung.* Man löst Jalapenharz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung und kocht sie zweimal mit Thierkohle. Die Lösung wird dann mit Bleiacetat und etwas NH_3 gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und vom Alkohol durch Destillation befreit. Das ausgeschiedene Jalapin löst man in Aether (MAYER). — Amorph. Schmilzt oberhalb 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien langsam, rasch beim Kochen, dabei in Jalapinsäure übergehend. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Jalapinsäure $C_{68}H_{118}O_{35}$ (bei 100°) (?). *Bildung.* Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS). $2C_{34}H_{56}O_{16} + 3H_2O = C_{68}H_{118}O_{35}$. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse. Erweicht bei 100° und schmilzt bei etwa 120° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, und schwieriger in Aether. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zersetzt sich beim Behandeln mit Salzsäure in Glukose und Jalapinol. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure und Ipomsäure. — $Ba.C_{68}H_{116}O_{35}$ (bei 100°). — $Ba_3.C_{68}H_{112}O_{35}$ (bei 100°). Amorph; löslich in Wasser und Weingeist. Wird von CO_2 nicht zerlegt.

Säure $C_{28}H_{50}O_{18}$. *Bildung.* Entsteht, neben Jalapinol (und bleibt bei diesem), bei kurzem Kochen von Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MAYER, *A.* 95, 155). Man kocht das erhaltene Jalapinol mit Barytwasser und erhält beim Eindampfen zunächst jalapinolsaures Baryum and dann das Baryumsalz der Säure $C_{28}H_{50}O_{18}$. — Lange, dünne Nadeln. Schmilzt unter Wasser bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Jalapinol und Zucker. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure und Ipomsäure, und

beim Schmelzen mit Kali Jalapinolsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{28}H_{49}O_{18})_2$ (bei 100°). Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in kochendem Wasser.

Jalapinol $C_{32}H_{62}O_7$. *Bildung.* Jalapin und Jalapinsäure zerfallen beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren in Glukose und Jalapinol (MAYER, *A.* 95, 145). $C_{68}H_{118}O_{35} + 8H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{62}O_7$. — *Darstellung.* Man versetzt eine concentrirte, wässrige Jalapinsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und lässt 6—8 Tage kalt stehen. — Blumenkohlartige Krystallgruppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—62,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit starken Basen in Jalapinolsäure über.

Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Jalapin oder Jalapinsäure mit Kali. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Jalapinol mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS, *A.* 116, 306). $C_{32}H_{62}O_7 = 2C_{16}H_{30}O_3 + H_2O$. — Strahligkrystallinische Masse. Schmelzp.: 64—64,5° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_3.C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — Na.Ā (bei 100°). Feine Nadeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorpher, grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu.\bar{A}_2.Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph; dunkel blaugrün (M.). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag (S.).

Aethylester $C_{18}H_{34}O_3 = C_{16}H_{29}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl; entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Scammoniumharz und achttägiges Stehenlassen (SPIRGATIS). — Flache Tafeln und Streifen. Schmelzp.: 32,5°.

49. Indikan (Pflanzenindikan) $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). *Vorkommen.* Im Waid (Isatis tinctoria) (SCHUNCK, *J.* 1855, 659; 1858, 465). — *Darstellung.* Die getrockneten und gepulverten Waidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der wässrige Rückstand wird mit CuO geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt und nach dem Entfernen des CuS bei gewönlicher Temperatur verdunstet. Der erhaltene Syrup wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether gefällt und das Filtrat in der Kälte verdunstet. — Hellbrauner Syrup. Schmeckt schwach bitter, widerlich. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag; in wässriger Lösung wird Indikan nur von Bleiacetat und NH_3 gefällt. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird von Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, unter Bildung von syrupartigem Indikanin $C_{20}H_{23}NO_{12}$. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Indiglucin und Indigblau. $C_{26}H_{31}NO_{17} + 2H_2O = 3C_6H_{10}O_6 + C_8H_5NO$ (Indigblau). Gleichzeitig entstehen CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, **Indihumin** $C_{10}H_9NO_3$ (sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien), **Indifuscin** $C_{24}H_{20}N_2O_9$ (dem Indihumin ähnlich), **Indiretin** $C_{18}H_{17}NO_5$ dunkelbraunes Harz, löslich in Alkohol), **Indirubin** (dunkelbraun, amorph, unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol mit purpurrother Farbe) und **Indifulvin** (röthlichgelbes Harz, unlöslich in Alkalien). Beim Behandeln des Indikans mit HCl, im Vacuum, wird weder Indigblau noch Indigweiſs abgeschieden; fügt man aber zur Salzsäure Eisenchlorid, so wird auch im Vacuum Indigblau abgeschieden und daneben Indirubin (?) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 2311).

Lobelin — siehe Alkaloïde.

50. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$. *Vorkommen.* Im Lo-Kao, dem Chinesisch-Grün, einem Lack, der in China aus Rhamnus utilis und Rh. chlorophlorus bereitet wird (CLOËZ, GUIGNET, *J.* 1872, 1068). Durch Zerlegen des Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat erhält man Lokaïnammoniak, das durch Alkohol in blauen Flocken gefällt wird. — Wird von verd. H_2SO_4 in Glukose, eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz und Lokaëtin zerlegt. — $NH_4.C_{28}H_{33}O_{17}$.

Lokaëtin $C_9H_8O_5$. Röthlichbraun; unlöslich in Wasser. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure und intensiv gelbe Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit dunkler Purpurfarbe; Wasser fällt aus der Lösung ein braunes Pulver $C_7H_6O_4$.

Fabrikation des Lo-Kao in China: CHAMPION, *J.* 1869, 1169; 1871, 1106.

51. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In den Lupinen (Lupinus luteus) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 2200). — *Darstellung.* Die getrockneten Pflanzen werden mit Alkohol (von 90%) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der lupininhaltige Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Gelblichweiſse, feine, krystallinische Masse. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heiſsem Wasser und in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen citronengelben Niederschag. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Mineralsäuren, in Glukose und Lupigenin. $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{12}O_6$.

Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$. Gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Die Lösung in Vitriolöl nimmt auf Zusatz von HNO_3 eine intensiv gelbrothe Farbe an. Sehr leicht löslich in Alkalien, mit ihnen Verbindungen bildend. Sublimirt zum Theil unzersetzt. — $NH_3.C_{17}H_{12}O_6 + H_2O$. Citronengelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Schwer löslich in Wasser, leicht in NH_3. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren rasch zerlegt unter Abscheidung von Lupigenin.

Lycopodienbitter — siehe Lycostearon (Indiff. Stoffe).

52. Menyanthin $C_{30}H_{46}O_{14}$. *Vorkommen.* Im Bitterklee (Menyanthes trifoliata) (KROMAYER, *J.* 1861, 749). — *Darstellung.* Der möglichst concentrirte wässrige Auszug der (getrockneten) Pflanze wird bei 60—70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung digerirt, dann die mit kaltem Wasser gewaschene Kohle mit Alkohol ausgekocht und der heiſs filtrirte Auszug abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und fällt ihn hierauf mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit PbO und Alkohol eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen (KROMAYER, *J.* 1865, 610). — Amorphe, gelbliche Masse. Erweicht bei 60—65° und ist bei 115° dünnflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Menyanthol. $C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + 3C_8H_8O + 5H_2O$.

Menyanthol C_8H_8O. Flüchtiges Oel; riecht nach Bittermandelöl. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verwandelt sich beim Stehen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kali in eine krystallisirte Säure.

53. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Murraya exotica *L.* (DE VRIJ, BLAS, *Z.* 1869, 316). — *Darstellung.* Die Petale der Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung zum Extrakt verdunstet und dieses mit kaltem Wasser ausgezogen. Ungelöst bleibt Myrrayin, das man in absolutem Alkohol aufnimmt. Die Lösung wird durch Fällen mit alkoholischem Bleiacetat von Murrayetin befreit, dann mit H_2S behandelt und verdunstet. — Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Scheidet sich aus Wasser oder wässrigem Alkohol als amorphe Gallerte ab. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Die gelbe, alkalische Lösung hat eine grünlichblaue Fluorescenz. Reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Murrayetin. $C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$. Nadeln oder rhombische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark grünblau. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen Murrayetin mit gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Schmelzp.: 110°. Sublimirt theilweise in Krystallen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung; Bleizucker erzeugt in der wässrigen Lösung, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

54. Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden im Samen des schwarzen Senfs (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257; vrgl. LUDWIG, LANGE, *J.* 1860, 563). In den Samen von Brassica rapa (Rübsen) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 273). — *Darstellung des Kaliumsalzes.* 2 Pfund Senfsamen werden mit $2^1/_2$—3 Pfund Alkohol (von 80—85%) im Glaskolben gekocht, bis $^1/_2$ Pfund Alkohol übergegangen ist, dann heiſs gepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstande wiederholt. Der scharf getrocknete Presskuchen wird 12 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand nochmals 2 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die wässrigen Auszüge werden mit etwas $BaCO_3$ vermischt und rasch im Wasserbade zum Syrup verdunstet, den man mit 3—4 Pfund Weingeist (von 85%) und noch einmal mit 2 Pfund Weingeist auskocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 Stunden abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flache Teller gebracht. Die nach 4—8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist (von 75%) zum dünnen Brei angerührt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol (von 84—90%) umkrystallisirt. Ausbeute: 0,5—0,6% vom Gewicht des Senfsamens. — Das myronsaure Kalium $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Reagirt neutral. Die freie Myronsäure scheint nicht zu existiren oder ist jedenfalls höchst unbeständig. Beim Auflösen des Kaliumsalzes in rauchender Salzsäure wird sofort Schwefelsäure abgeschieden, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden H_2S, NH_3, H_2SO_4 und Glukose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässrigen Auszuge von weiſsen Senfsamen (der schwarze Senf enthält nur wenig Myrosin) zerfällt das Salz in Glukose, Allylensenföl und Kaliumdisulfat. $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6$

$+ C_3H_5.NCS + KHSO_4$. Kalilauge (spec. Gew. = 1,28) wirkt lebhaft ein und erzeugt Senföl, Allylcyanid, Glukose und NH_3. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Barytwasser entstehen Senföl und $BaSO_4$; mit überschüssigem Barytwasser wird auch $BaSO_4$, aber kein Senföl gebildet, sondern ein leicht zersetzbares Baryumsalz, das in neutraler Lösung in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, Schwefelmetall, Allylcyanid (?) u. a. Körper zerfällt. Beim Erhitzen von myronsaurem Kalium mit Wasser auf 110—120° werden H_2S, Allylcyanid und Schwefel, aber kein Senföl gebildet. Mit $AgNO_3$ entsteht, nach einigen Minuten, ein weifser, käsiger Niederschlag $Ag_2.C_4H_5NS_2O_4$ $(= C_3H_5.NCS + Ag_2SO_4).K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2C_4H_5NS_2O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glukose) $+ HNO_3 + KNO_3$. Durch Bleiacetat und NH_3 wird basisch-myronsaures Blei gefällt. — $Ba(C_{10}H_{18}NS_2O_{10})_2$ (bei 100°). Leicht lösliche Tafeln. Sehr unbeständig; verhält sich wie das Kaliumsalz.

55. Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, *J.* 1855, 713). — *Darstellung.* Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt und das ungelöst Bleibende in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung kocht man mit PbO, filtrirt und dampft ein. — Nadeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 235°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, langsam in Alkohol. Löslich in siedender Kalilauge und noch leichter in Barytwasser, unlöslich in NH_3. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird in alkoholischer Lösung nur von Bleiessig gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin und mit verdünnten Säuren in Zucker und Formonetin.

Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit verdünnter Schwefelsäure. $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{24}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$ (HLASIWETZ). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien und wird beim Kochen damit zerlegt in Ononetin und Ameisensäure. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung.

Ononetin $C_{23}H_{22}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Formonetin mit Barytwasser. $C_{24}H_{20}O_6 + 2H_2O = C_{23}H_{22}O_6 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Onospin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. $C_{29}H_{34}O_{12} = C_{23}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) (HLASIWETZ). — Prismen. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in warmem Aether, leicht in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählich dunkelgrün. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe und mit Braunstein und Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.

Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit Barytwasser (HLASIWETZ). $C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Verfilzte, krystallinische Masse. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, löslich in heifsem Wasser und leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe Färbung und mit Braunstein und Schwefelsäure eine dunkelcarminrothe Färbung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Ononetin und Zucker.

56. Paridin $C_{16}H_{28}O_7$. *Vorkommen.* In den Blättern von Paris quadrifolia (WALZ, *J.* 1858, 527). — *Bildung.* Beim Kochen von Paristyphnin mit verdünnter Schwefelsäure (WALZ, *J.* 1860, 543). $C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = 2C_{16}H_{28}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — *Darstellung.* Die ganze Pflanze, besonders die Wurzel, wird zweimal mit 2 prozentiger Essigsäure warm ausgezogen, dann gepresst und mit starkem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird verdunstet (WALZ, *J.* 1860, 543). — Seideglänzende Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und HCl in harziges **Paridol** $C_{26}H_{46}O_9$ und Zucker. $2C_{16}H_{28}O_7 + H_2O = C_{26}H_{46}O_9 + C_6H_{12}O_6$.

Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In Paris quadrifolia; bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Paridins (WALZ, *J.* 1860, 543). — Amorph. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paridin und Zucker.

57. Parillin $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?). *Vorkommen.* In der Sarsaparillawurzel (FLÜCKIGER, *J.* 1877, 906). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,835) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in 13000 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser; leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker entsteht nur in alkalischer Lösung ein Niederschlag. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und flockiges **Parigenin** $C_{28}H_{42}O_4$, das in Wasser unlöslich ist und beim Schmelzen mit Kali keine aromatische Substanz liefert. $C_{40}H_{70}O_{18} = C_{28}H_{42}O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

Phenolylglukosid $C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$ — s. Phenol S. 1004.

58. Phillyrin $C_{27}H_{34}O_{11} + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Phillyrea latifolia (BERTAGNINI, *A.* 92, 109; BERTAGNINI, LUCA, *A.* 118, 124). — *Darstellung.* Das Decokt der Rinde wird mit gelöschtem Kalk oder mit PbO eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Phillyrin wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Löslich in 1300 Thln. Wasser bei 9°; leicht löslich in heißem; löslich in 40 Thln. Alkohol bei 9°; unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure u. a. Produkte. Chlor und Brom wirken substituirend. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glukose und Phillygenin. $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. — B. und L. stellten aus Phillyrin dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillyrin.

Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkalien. B. und L. stellten folgende Derivate dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillygenin.

59. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde des Apfel-, Kirschen- und Pflaumenbaumes (KONINCK, *A.* 15, 75 u. 258). Nach LÖWE, (*Fr.* 15, 28) kommt dem Phloridzin die Formel $C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$ (?) zu. — *Darstellung.* Man behandelt die Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol bei 50—60° und destillirt, nach einigen Stunden, den filtrirten Auszug ab (STAS, *A.* 30, 193). — Seideglänzende, feine Nadeln. Schmilzt bei 108—109°, unter Wasserverlust, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann (wasserfrei) zum zweiten Male bei 158—160° (STAS). Nach SCHIFF (*B.* 14, 303) findet das zweite Schmelzen bei 170—171° statt, und zerfällt das Phloridzin hierbei in Phloretin und Glukosan. Spec. Gew. = 1,4298 bei 19° (K.). Löslich in etwa 1000 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in siedendem; sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Linksdrehend; für die Lösung von p g des krystallisirten Hydrates in 100 ccm Alkohol (von 97 %) ist bei 15° $[\alpha]_j = -(49,40° + 2,41. p)$ (HESSE, *A.* 176, 117). — Geht beim Erhitzen auf 200—275° in Rufin $C_{21}H_{20}O_8$ über. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure u. a. Körper. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phlorose und Phloretin. Emulsin wirkt nicht ein. Verbindet sich direkt mit Basen. Die Lösungen des Phloridzins in Alkalien absorbiren Sauerstoff und färben sich rothbraun; in der ammoniakalischen Lösung entsteht hierbei Phloridzeïn. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Verbindungen mit Basen: STAS. — $2C_{21}H_{24}O_{10}.3CaO. + H_2O$. Gelbe, krystallinische Masse. — $4C_{21}H_{24}O_{10}.5BaO$. *Darstellung.* Durch Fällen der Lösungen von Phloridzin und Barythydrat in Holzgeist. — $C_{21}H_{24}O_{10}.3PbO$. *Darstellung.* Durch Fällen von Phloridzin mit Bleiessig. Bleizucker bewirkt keinen Niederschlag.

Acetylphloridzin $C_{23}H_{26}O_{11} + 2H_2O = C_{21}H_{23}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus entwässerten Phoridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SCHIFF, *A.* 156, 5). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin, Essigsäure und Phlorose.

Triacetylphloridzin $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Darstellung.* Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70° (SCHIFF). — In Wasser leichter, in Aether weniger löslich als Pentacetylphloridzin.

Pentacetylphloridzin $C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. Löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tribenzoylphloridzin $C_{42}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. *Darstellung.* Aus Phloridzin und Benzoylchlorid bei 80° (SCHIFF). — Stärkmehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Aether.

Phloridzinanilid $C_{33}H_{34}N_2O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von entwässertem Phloridzin mit Anlin auf 150—200° (SCHIFF). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{34}N_2O_8 + 2H_2O$. — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol. Verliert bei 140° 1 Molekül H_2O und bei 170—180° noch einmal. Es hinterbleibt jetzt eine braunschwarze, in Alkohol unlösliche Masse $C_{33}H_{30}N_2O_6$. — Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° entstehen ein **Monoacetylderivat** $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$ (braunes Pulver, in kaltem Alkohol wenig löslich) und ein **Triacetylderivat** $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$ (braunrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol).

Rufin $C_{21}H_{20}O_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phloridzin auf 200—275° (STAS, *A.* 30, 198). — Dunkelroth, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Acetylrufin $C_{23}H_{22}O_9 = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rufin

mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich auf 200° (SCHIFF). — Rothbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

Phloridzeïn $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf Phloridzin (STAS). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. — Rothes Harz. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3; verbindet sich mit Basen. — $NH_3.C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Amorphe, purpurblaue, kupferglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch H_2S entfärbt, die Lösung absorbirt aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau. Verliert beim Erwärmen mit Wasser Ammoniak. — $Pb.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$. Wird durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten. — $Ag_2.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$ (?). Blauer Niederschlag; ist nach dem Trocknen pechschwarz.

Isophloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Blättern des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Blätter wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Lange, silberglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in NH_3; die ammoniakalische Lösungen färbt sich an der Luft bald bräunlich violett und hinterlässt dann beim Verdampfen farblose Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Glukose (?) und Isophloretin.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phloridzin mit verdünnten Säuren (STAS, *A.* 30, 200). $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (Phlorose). — *Darstellung.* Man löst je 20 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20-procentiger, heißer Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtrirt man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (SCHIFF, *A.* 172, 357). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich mit kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in heifsem Eisessig. Inaktiv. Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$. — $3NH_3.C_{15}H_{14}O_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (STAS). — Fest; amorph. — $5PbO.2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (S.). — $Ag.C_{15}H_{13}O_5$ (?). Sehr unbeständiger Niederschlag (S.).

Diacetylphloretin $C_{19}H_{18}O_7 + H_2O = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Phloretin mit Acetylchlorid (SCHIFF, *A.* 156, 2). — Fest, amorph; verliert bei 110° das Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung ist ein sprödes Glas. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol.

Anilid $C_{21}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170° (SCHIFF). — Scharlachrothes Pulver, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit tieforangerother Farbe.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. *Darstellung.* Aus Phloretin und überschüssigem Brom (HESSE, SCHMIDT, *A.* 119, 104). — Blassgelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Isophloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isophloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — Gleicht ganz dem Phloretin, löst sich aber leicht in Aether und zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Phloroglucin und Isophloretinsäure.

60. Phrenosin $C_{41}H_{79}NO_8$. *Vorkommen.* In der Gehirnsubstanz (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 19). — *Darstellung.* Man kocht das von Membranen und Blut befreite Gehirn mit Alkohol aus, presst die beim Erkalten sich ausscheidenden Antheile ab und erschöpft sie mit viel Aether. Sie werden dann so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, als die alkoholische Mutterlauge noch durch (alkoholische) Lösungen von $PtCl_4$ oder $CdCl_2$ gefällt wird. (Aus den alkoholischen Mutterlaugen scheidet sich, bei langem Stehen, fast reines Kerasin ab). Die in Alkohol gelöste Substanz wird mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, wodurch phosphorhaltige Körper und etwas cerebrinige Säure gefällt werden. Man entfernt aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage das Blei, isolirt die Substanz und fällt sie, in Alkohol gelöst, mit viel einer alkoholischen Chlorcadmiumlösung. Der vom Alkohol befreite Niederschlag wird in Aether vertheilt und durch H_2S zerlegt. Dem Schwefelcadmium wird das mitgefällte Phrenosin durch kochenden Alkohol entzogen. Das so isolirte Phrenosin wird in viel kochendem, absolutem Alkohol gelöst, die Lösung langsam auf 28° erkaltet und dann rasch filtrirt. Durch öfteres Wiederholen dieses Umkrystallisirens aus Alkohol wird das Phrenosin von Kerasin und cerebriniger Säure befreit. — Geschmack- und geruchloses Pulver, das sich aus absolutem Alkohol in Rosetten abscheidet. Bleibt beim Kochen mit Wasser pulverig. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; die Lösung wird beim Stehen purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Schmilzt beim Erhitzen unzersetzt. Zerfällt beim 24-stündigen Erhitzen mit 11 Thln. ver-

dünnter Schwefelsäure (von 2%) auf 130° in Cerebrose, Neurostearinsäure und Sphingosin. $C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose) $+ C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure) $+ C_{17}H_{35}NO_2$ (Sphingosin). Behandelt man Phrenosin nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phrenosinhydrat $C_{41}H_{81}NO_9$ (?). Bei weiterer Einwirkung der Säure zerfällt Phrenosin in Aesthesin und Cerebrose. Beim Erhitzen von Phrenosin mit Barythydrat auf 100—120° entstehen Psychosin und Neurostearinsäure. Diese Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen von Phrenosin mit Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen im Luftstrome auf 150—200° giebt Phrenose $4H_2O$ ab und liefert einen in Aether völlig löslichen Körper, der aus dieser Lösung durch Alkohol zum Theil fällbar ist. Phrenose lässt sich leicht bromiren und nitriren.

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$. *Bildung.* Bei 24-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 11 Thln. 3-procentiger Schwefelsäure auf 130°. Die Behandlung des Phrenosins mit immer neuen Mengen Schwefelsäure wird so oft wiederholt, als noch Cerebrose abgespalten wird. Dann löst man den unlöslichen Antheil in heifsem Weingeist, verdampft die Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch Aether, Neurostearinsäure. Das ungelöst bleibende Sphingosinsulfat lässt man in Wasser aufquellen und erwärmt es dann mit Kalilauge. Es scheidet sich die freie Base ab, die man in Aether löst (THUDICHUM). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von etwas Zucker oder Cerebrose purpurn. Die Salze lösen sich in Wasser und noch leichter in säurehaltigem Wasser. Verbindet sich, bei Abwesenheit von Wasser, mit Kali. — $C_{17}H_{35}NO_2.HCl$. Speerförmige Nadeln. Etwas löslich in Alkohol, in warmem Wasser mehr als in kaltem. Ist bei 0° sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{35}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$. *Bildung.* Bei 2—3-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 1 Thl. Wasser und 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat auf 120° (THUDICHUM). $C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{23}H_{45}NO_7 + C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, dampft ein und zieht das Psychosin durch kalten Alkohol aus. Man reinigt es durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure, so entstehen Stearinsäureäthylester und Psychosin. — Stärkemehlartig. Löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen werden durch überschüssige Säure (HCl, HNO_3) vollständig ausgefällt. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurfarbig. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° in Cerebrose und Sphingosin.

Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. *Bildung.* Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin Cerebrose abgespalten und es entsteht Aesthesin (THUDICHUM). $C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{35}H_{69}NO_3 + C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose). — Sechsseitige Tafeln. Löslich in Aether. Färbt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas Zucker purpurn.

Als Cerebrin (S. 789) ist ein mehr oder weniger reines Phrenosin beschrieben worden. Dies gilt namentlich von dem Cerebrin von PARCUS (*J. pr.* [2] 24, 310), welchem PARCUS die Formel $C_{80}H_{160}N_2O_{10}$ ertheilt. Diese Formel fällt, dem Procentgehalte der Elemente nach, zusammen mit $C_{41}H_{79}NO_8$. Nach PARCUS finden sich im Gehirn, aufser Cerebrin, noch Homocerebrin und Enkephalin.

Nach DRECHSEL (*J. pr.* [2] 25, 192) ist Phrenosin unreines Cerebrin und Kerasin unreines Homocerebrin.

Homocerebrin $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in viermal geringerer Menge im Ochsengehirn als Cerebrin (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 333). Vrgl. Phrenosin. Ist in absolutem Alkohol viel löslicher als Cerebrin und findet sich daher in den alkoholischen Lösungen von der Darstellung des Cerebrins. Von einer Beimengung an Enkephalin befreit man es durch Umkrystallisiren aus Aceton. — Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in äufserst feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Aus einer gesättigten, alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten in Flocken nieder, die, nach dem Trocknen, eine wachsartige Masse bilden. Quillt in heifsem Wasser auf; löst sich in heifsem Aether und in allen Lösungsmitteln des Cerebrins. Reagirt neutral. Indifferent. Schmilzt im Reagenzglase unzersetzt; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 155° zum braunen Syrup. Scheidet sich aus den Lösungen auch gallertartig ab. Verhält sich gegen Wasser, Alkalien und Säuren wie Cerebrin.

Enkephalin $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge im Ochsengehirn (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 337). — *Darstellung.* Siehe Homocerebrin. — Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in leicht gekrümmten Blättchen aus. Fällt aus heifsen Acetonlösungen in körnigen Massen nieder. Die alkoholische Lösung bildet eine Gallerte. Quillt in heifsem Wasser auf und bildet einen Kleister (Cerebrin und Homocerebrin bildet mit heifsem Wasser keinen Kleister). Zersetzt sich

von 125° an und bildet bei 150° eine braune Flüssigkeit. Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Cerebrins oder Homocerebrins (PARCUS).

61. Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Fichtennadeln (KAWALIER, *J.* 1853, 752). In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1854, 658). — Hellgelbbraune, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und flüchtiges, öliges Ericinol. $C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$.

Ericinol $C_{10}H_{16}O$ — s. S. 1809.

62. Podophyllin. *Vorkommen.* In den Wurzeln von Podophyllum pellatum *L.* (Nordamerika) (GUARESCHI, *B.* 12, 683).

63. Polychroït $C_{48}H_{68}O_{18}$. *Vorkommen.* Im Safran (WEISS, *Z.* 1867, 553; vrgl. QUADRAT, *J.* 1851, 532). — *Darstellung.* Der bei 100° getrocknete Safran wird mit Aether von einem Oele befreit und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung fällt man mit absolutem Alkohol, filtrirt und fällt aus dem Filtrate durch Aether Polychroït. — Orangerothe, honigartige Masse; trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, rothen Masse ein. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Crocin $C_{16}H_{18}O_6$ und ein ätherisches Oel $C_{10}H_{14}O.C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_{16}H_{18}O_6 + C_{10}H_{14}O$.

Crocin $C_{16}H_{18}O_6$. Rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. — $Pb(C_{16}H_{17}O_6)_2$.

Bei der Spaltung des Polychroïts wird auch zugleich **Crocinhydrat** $2C_{16}H_{18}O_6.H_2O$ gebildet, das dem Crocin gleicht, aber in Alkohol weniger und in Wasser leichter löslich ist.

Oel $C_{10}H_{14}O$. Gelb, riecht stark nach Safran. Siedep.: 208—210°. Mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von Wasser zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

64. Prophetin $C_{23}H_{36}O_7$. *Vorkommen.* In Cucumis Prophetarum *L.* (WALZ, *J.* 1859, 566). — Harz. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Propheretin (Phropheteïn). $2C_{23}H_{36}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{20}H_{30}O_4$.

65. Quercitrin $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{14}O_9\left\langle\begin{matrix}O.C_6H_{12}O_4\\O.C_6H_{12}O_4\end{matrix}\right\rangle O + 3H_2O$. *Vorkommen.* In der Quercitronrinde (die von der Oberhaut befreite Rinde von Quercus tinctoria) (CHEVREUL; BOLLEY, *A.* 37, 101). In den Blättern der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 522). Im Hopfen (WAGNER, *J.* 1859, 585). In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 801). Im Thee (siehe Quercetin). — Mit dem Quercitrin ist wahrscheinlich das Rutin (s. d.) identisch. — *Darstellung.* Die zerkleinerte Quercitronrinde wird 6 Stunden lang mit 5—6 Thln. Alkohol (von 85%) gekocht, der Auszug auf die Hälfte abdestillirt, dann mit alkoholischer (nicht überschüssiger) Bleiacetatlösung, unter Zusatz von wenig Essigsäure, gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser um. Dem zuerst ausgefällten Bleiniederschlage wird beigemengtes Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1179). — Hellgelbe, silberglänzende Nädelchen oder sehr gestreckte Blättchen. Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, $3H_2O$, bei 100° $1H_2O$ (HLASIWETZ, *A.* 112, 109). Der letzte Rest von Wasser entweicht nur bei längerem Erhitzen auf 125—130°. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 168° (ZWENGER, DRONKE, *A.* *Spl.* 1, 267). Löslich in 400 Thln. (BOLLEY), in 425 Thln. (RIGAUD, *A.* 90, 287) Alkohol, in 143,3 Thln. kochendem Wasser (STEIN, *J.* 1862, 499), in 2485 Thln. kaltem Wasser (STEIN); löslich in 4—5 Thln. absolutem Alkohol (BOLLEY), in 23,3 Thln. kaltem und in 3,9 Thln. kochendem, absolutem Alkohol (STEIN). Wenig löslich in Aether, sehr leicht in verdünnten Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Wird von Bleizucker und Bleiessig ziemlich vollständig gefällt; die gelben Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure. Reducirt leicht Silberlösung, aber nur sehr schwer FEHLING'sche Lösung. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Quercetin und Isodulcit $C_6H_{14}O_6.C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 2C_6H_{14}O_6$. Emulsin ist ohne Wirkung. — $K_2.C_{36}H_{36}O_{20}$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aetzkali und Quercitrin (LIEBERMANN, HAMBURGER).

Tetrabromquercitrin $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$. *Darstellung.* Aus Quercitrin und überschüssigem Brom, bei Gegenwart von Essigsäure (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Hellgelbe, krystallinische

Masse. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Tetrabromquercetin.

Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11} + xH_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 523). In den Gelbbeeren (BOLLEY, *A.* 115, 54). In den Beeren des Sanddorns (Hippophaë rhamnoïdes) (BOLLEY, *J.* 1861, 709). In den grünen Theilen von Calluna vulgaris *Sal.* (ROCHLEDER, *J.* 1866, 654). In der Stammrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *J.* 1867, 731). In den Theeblättern (wahrscheinlich als Quercitrin) (HLASIWETZ, MALIN, *J.* 1867, 732). Im Katechu (LOEWE, *Fr.* 12, 127). — *Bildung.* Quercitrin zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Quercetin (RIGAUD, *A.* 90, 289). Auch Robinin und Rutin zerfallen, bei gleicher Behandlung, in Quercetin und Zuckerarten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 153; *A. Spl.* 1, 261). — Citronengelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; löslich in 18,2 Thln. kochendem und in 229,2 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (STEIN, *J.* 1862, 499); viel schwerer löslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Schmilzt bei raschem Erhitzen unzersetzt oberhalb 250°; sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erwärmen dunkelroth wird, und mit Bleizucker eine ziegelrothe Fällung. Reducirt Silberlösung sehr leicht, schon in der Kälte, und FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. Liefert bei der Oxydation mit NO_3 Oxalsäure. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Querciglucin $C_6H_6O_3$ (siehe Phloroglucin) und Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$. Bei weiterer Einwirkung des Kali entstehen Quercimerinsäure $C_8H_6O_5$ und Paradatiscetin, und schliefslich beim Schmelzen bis zu starker Wasserstoffentwickelung Protokatechusäure und Phloroglucin (Querciglucin?) (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin (?) und zwei Körper $C_7H_8O_3$ und $C_{18}H_{12}O_5$ gebildet; bei der Einwirkung auf eine mit HCl angesäuerte Lösung ein rother Körper, der leicht wieder in Quercetin zurück verwandelt werden kann (HLASIWETZ, PFAUNDLER; vrgl. STEIN, *J.* 1862, 500). — $Na_2.C_{24}H_{14}O_{11}$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER; LIEBERMANN, HAMBURGER). — $K_2.C_{24}H_{14}O_{11}$ (H., P.). — $Zn.C_{24}H_{14}O_{11}.Zn(OH)_2$ (H., P.).

Diacetylquercetin $C_{28}H_{20}O_{13} = C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2O_{11}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—198°.

Amid. *Bildung.* Durch Erhitzen von Quercetin mit NH_3 auf 145—150°, oder besser durch zweimonatliches Stehenlassen in der Kälte (SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1862, 500). — Braun, amorph. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, NH_3 und HCl.

Dibromquercetin $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$. *Darstellung.* Durch Zutröpfeln von 2 Thln. Brom zu 3 Thln. mit Eisessig angeschlemmtem Quercetin (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Hellgelbe Nädelchen (aus eisessighaltendem Alkohol).

Diacetyldibromquercetin $C_{24}H_{12}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromquercitrin mit verd. Schwefelsäure (L., H.). — Gelbe Nädelchen.

Tetrabromquercetin $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$. Weifse Nadeln. Schmelzp.: 218° (L., H.).

Diacetyltetrabromquercetin $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$. Weifse Nadeln. Schmelzp.: 226—228° (L., H.).

Reduktionsprodukte des Quercetins (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 561). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Quercetin in verdünnter Natronlauge so lange mit 20 Thln. Natriumamalgam (mit 3—4% Natrium), bis die Flüssigkeit hellbräunlichgelb geworden ist, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2S, in siedendem Wasser, und verdunstet die Lösung im Vacuum; es krystallisirt zunächst der Körper $C_{18}H_{12}O_5$ aus.

1. **Verbindung** $C_{18}H_{12}O_5$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolettroth. Zerfällt bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam in Phloroglucin und den Körper $C_7H_8O_3$ (?). — $Pb_3(C_{18}H_9O_5)_2$.

2. **Verbindung** $C_7H_8O_3$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 130°. Reagirt schwach sauer. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Färbt sich in wässriger Lösung mit einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün, und dann mit Soda purpurviolett. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

Paradatiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Quercetin mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 112, 102). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt. Das alkoholische Filtrat wird durch H_2S entbleit, $^2/_3$ vom Alkohol ab-

destillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 563). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich, mit saurer Reaktion, in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether, kaum in Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und an der Luft grün. Reducirt in der Wärme Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zerlegt beim Kochen kohlensaure Salze. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, aber keine Protokatechusäure. — $Sr(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) und $Ba(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) krystallisiren in langen Nadeln.

66. Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *Vorkommen.* In den Samen von Alectrolophus hirsutus (Rhinanthus buccalis *Wallr.*) (LUDWIG, *J.* 1870, 876). — Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Alkohol und HCl eine blaugrüne Lösung. Zerfällt bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und braunes, amorphes Rhinanthogenin.

67. Robinin $C_{25}H_{30}O_{16} + 5^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen der Acacien (Robinia pseudacacia) (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 257). — *Darstellung.* Die frischen Blüthen werden mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge zum Syrup verdunstet und dann mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abdestillirt und das auskrystallisirte Robinin, nach dem Waschen mit kaltem Weingeist, in Wasser gelöst und die Lösung durch Fällen mit Bleizucker von fremden Beimengungen befreit. — Gelbliche, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung, aber nur sehr langsam Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure und Pikrinsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Wird nur durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker (Unterschied von Quercitrin). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht in Quercetin und einen krystallisirten Zucker $C_{12}H_{30}O_{15}$ (Isodulcit ?). Emulsin wirkt nicht ein.

68. Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (von Rubia tinctorum) (ROCHLEDER, *A.* 80, 324; SCHUNCK, *A.* 66, 176; *J.* 1855, 666). — *Darstellung.* Die Krappwurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure. Er wird mit H_2S zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $^1/_3$ abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weifser Niederschlag aus und dann durch mehr Baryt ruberythrinsaures Baryum, das man in verd. Essigsäure löst. Die essigsaure Lösung wird nahezu mit NH_3 neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt (ROCHLEDER). — Gelbe, seideglänzende Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit dunkelblutrother Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glukose. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 296). — $K.C_{26}H_{27}O_{14}$ (SCHUNCK). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (S.). — $Pb_4.C_{26}H_{20}O_{14} + 2H_2O$ (?). Zinnoberrother, pulveriger Niederschlag (ROCHLEDER).

Wie das Alizarin, so ist auch das Purpurin in der Krappwurzel als Glukosid enthalten. Das Purpuringlukosid ist aber weit unbeständiger als Ruberythrinsäure und zerfällt bereits beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50—60°, während Ruberythrinsäure von dieser Säure erst bei 100° gespalten wird (E. KOPP, *J.* 1861, 938).

69. Rutin $C_{25}H_{28}O_{15} + 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Gartenraute (Ruta graveolens) (WEISS, *Berz. Jahresb.* 23, 513; BORNTRAEGER, *A.* 53, 385); P. FOERSTER, *B.* 15, 217). In den Kappern (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *A.* 82, 197; FOERSTER). Vgl. Sophorin. In vielen Blumen, z. B. Rosen (FILHOL, *J.* 1863, 594); im Buchweizen (?) (SCHUNCK, *J.* 1859, 527). — *Darstellung.* Die getrocknete Gartenraute wird mit Essig ausgekocht, die Lösung eingedampft und stehen gelassen. Das auskrystallisirte Rutin löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft. Das Rutin wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Aus Kappern wird eine sehr schwankende Ausbeute an Rutin erhalten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145). — Hellgelbe, schwach seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° $^1/_2H_2O$ und bei 150—160° noch $2H_2O$. Schmilzt oberhalb 190°. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und heifsem Alkohol. Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber sehr leicht Silberlösung. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangegelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Isodulcit (?). Wird von Emulsin nicht angegriffen. — $Pb_2.C_{25}H_{28}O_{17}$. Orangegelber Niederschlag (BORNTRAEGER; HLASIWETZ, ROCHLEDER).

Nach HLASIWETZ (*A.* 96, 123) ist Rutin identisch mit Quercitrin, was ZWENGER und DRONKE, sowie STEIN (*J.* 1862, 499) bezweifeln.

70. Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = (OH)_4.C_6H_7.O_2.C_6H_4.CH_2.OH$. *Vorkommen.* In den Weidenrinden (LEROUX, *Berz. Jahresb.* 11, 283), besonders in Salix Helix, S. pentandra, S. praecox. In den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria (BUCHNER, *A.* 88, 284) (die Blüthen enthalten Salicylaldehyd). In der Rinde und den Blättern von Pappelarten (TISCHHAUSER, *A.* 7, 280). Im Castoreum (WÖHLER, *A.* 67, 360). — *Bildung.* Beim Behandeln von Helicin mit Natriumamalgam (LISENKO, *J.* 1864, 588). — *Darstellung.* Man kocht 3 Thle. Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, verdampft das Decokt, bis es 9 Thle. beträgt, giebt dann 1 Thl. Bleiglätte hinzu, digerirt 24 Stunden lang, filtrirt und verdampft zum Syrup (DUFLOS, *A.* 8, 200). — Nadeln, Blättchen oder Prismen; rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 628). Spec. Gew. = 1,426—1,434 bei 26° (PIRIA, *A.* 96, 378). 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 3,34 Thle. (PIRIA). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 198° (O. SCHMIDT, *Gm.* 7, 860); 201° (SCHIFF, *B.* 14, 304). Zerfällt bei 230—240° zum Theil in Glukosan und Saliretin (SCHIFF). Linksdrehend; für eine wässrige Lösung, die p-Gramme Salicin in 100 ccm Lösung enthält ist $[\alpha]_j = -(65{,}17° - 0{,}63.p)$ (HESSE, *A.* 176, 116). Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl purpurroth und löst sich mit gleicher Farbe darin auf. Zerfällt durch Emulsin (PIRIA, *A.* 56, 36) oder durch Speichel (STAEDELER, *J.* 1857, 559) in Glukose und Saligenin $C_7H_8O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glukose und Saliretin. Liefert beim Behandeln mit Chromsäuregemisch CO_2, Ameisensäure und Salicylaldehyd. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Helicoïdin und Helicin, mit concentrirter Salpetersäure erhält man Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure (PIRIA). Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Saliretin; beim Schmelzen mit Kali erhält man Salicylsäure und dann Phenol. Chlor wirkt substituirend.

Salicin wird in der Medicin (als Fiebermittel u. s. w.) verwendet. Innerlich eingenommen, geht es zum Theil unverändert in den Harn über, zum Theil wird es darin als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure abgeschieden (LAVERAN, MILLON, *A.* 52, 435; RANKE, *J.* 1852, 711). — $Na.C_{13}H_{17}O_7$. Weiße Masse, wird durch Vermischen von Salicin mit Natriumalkoholat erhalten (PERKIN, *J.* 1868, 484). — $Pb_2.C_{13}H_{14}O_7$. Wird durch Fällen von Salicin mit Bleiessig erhalten (PIRIA, *A.* 30, 176). — Pulver, löslich in Kali und Essigsäure.

Teträthylsalicin (?) $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Salicinblei und Aethyljodid (MOITESSIER, *J.* 1866, 676). — Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser (SCHIFF, *A.* 154, 14).

Tetracetylsalicin $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF; vgl. MOITESSIER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Vitriolöl erzeugt eine blassrothe Färbung.

Benzoylsalicin (Populin) $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde und den Blättern von Populus tremula (BRACONNOT, *Berz. Jahresb.* 11, 286); in den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890; vgl. HALLWACHS, *A.* 101, 372). — *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid; daneben entstehen Di- und Tetrabenzoylsalicin (SCHIFF, *A.* 154, 5). — *Darstellung.* Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Decokt mit Bleizucker, filtrirt, entbleibt das Filtrat durch H_2S und dampft ein (BRACONNOT). — Aeußerst feine Krystallnadeln, 1 Thl. wasserfreies Populin löst sich in 1896 Thln. Wasser bei 9° (PIRIA, *A.* 96, 376); in 2420 Thln. Wasser bei 15° und in 42 Thln. bei 100° (SCHIFF). Linksdrehend (BIOT, PASTEUR, *J.* 1852, 179). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 180° (PIRIA). Schmeckt süßlich, lakritzähnlich. Vitriolöl färbt das Populin amaranthroth. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 oxydirt zu Benzoylsalicin, mit starker Säure entstehen Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch in Salicin und Benzoësäure. Wird von Emulsin nicht angegriffen, aber mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung entstehen Glukose, Saligenin und Calciumlaktat (PIRIA). Mit Chromsäuregemisch entsteht Salicylaldehyd. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Benzoësäure, Saliretin und Glukose (O. SCHMIDT, *A.* 119, 92; LIPPMANN, *B.* 12, 1648). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, werden Salicin, Benzamid und Benzoësäuräthylester gebildet (PIRIA). Populin löst sich in conc. Säuren und Alkalien; es wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Dibenzoylsalicin $C_{27}H_{26}O_9 = C_{13}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Tetrabenzoylsalicin, beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 5). Das Produkt kocht man mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit Aether, der das Tetrabenzoylsalicin leichter auflöst. — Kaum krystallinische,

flockige Masse. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether. Schmeckt nicht bitter. Giebt mit Vitriolöl eine schwache, rothe Färbung.

Tetrabenzoylsalicin $C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Seideglänzende, amorphe, schellackähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit kaltem Vitriolöl (SCHIFF).

Chlorsalicin $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch einen Brei von 1 Thl. Salicin und 4 Thln. Wasser (PARIA, *A.* 56, 25). — Lange, seideglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt bitter. Löst sich in Vitriolöl mit röthlicher Farbe. Wird von Emulsin rasch zerlegt in Glukose und Chlorsaligenin. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und ein Harz Chlorsaliretin?).

Tetracetylchlorsalicin $C_{21}H_{25}ClO_{11} = C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Prismen (aus Alkohol). Geschmacklos. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit Vitriolöl strohgelb.

Dichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von in Wasser suspendirtem Salicin mit Chlor (PIRIA). — Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung. Auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Wird durch Synaptase gespalten in Glukose und Dichlorsaligenin.

Trichlorsalicin $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 80° Chlor durch in Wasser vertheiltes Salicin, unter gleichzeitigem Zusatz von Marmor (PIRIA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, ziemlich löslich in wässrigem Alkohol. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

Bromsalicin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von 1 Thl. Salicin in 20 Thln. H_2O (O. SCHMIDT, *Z.* 1865, 516). — Seideglänzende, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160°. Wird von Emulsin schwerer als Salicin) zerlegt in Glukose und Bromsaligenin.

11. **Saponin** (Senegin) $C_{32}H_{54}O_{18}$. *Vorkommen.* Findet sich in vielen Pflanzen, namentlich den Sileneen. In der gewöhnlichen Seifenwurzel (von Saponaria officinalis), in der levantinischen Seifenwurzel (von Gypsophila Struthium) (BLEY, *A.* 4, 283; BUSSY, *A.* 7, 169; ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 554). Im Samen der Kornrade (Agrostemma Githago) (MALAPERT; SCHARLING, *A.* 74, 351; BUSSY, *J.* 1851, 565; CRAWFURD, *J.* 1857, 530). In der Wurzel von Polygala senega (QUEVENNE, *Berz. Jahresb.* 17, 309; 18, 394; BOLLEY, *A.* 90, 211; CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 831). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Wurzel von Saponaria officinalis wird mit Alkohol (von 40°) ausgekocht und das beim Erkaltem auskrystallisirte Saponin in wenig Wasser gelöst und mit Aetzbaryt gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch CO_2 und fällt aus der Lösung durch Aetheralkohol Saponin ROCHLEDER, *J.* 1862, 487). — Die Wurzel von Polygala senega wird mit einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser erschöpft, und der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun durch ein Gemisch von 3 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether gefällt, der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und wieder mit Aetheralkohol gefällt (PROCTER, *J.* 1863, 393). — Der Samen von Agrostemma Githago hält 5,54—6,80 %, die Wurzel von Gyposphila Struthium 14,52—14,66 % und die Quillajarinde 8,51—8,83 % Saponin (CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 832).

Die wässrige Lösung des Saponins schäumt wie Seifenwasser. Man benutzt daher die Seifenwurzel und besonders die an Saponin reichere Quillajarinde (von Quillaja Saponaria *Molin* und Q. Smegmardos *D. C.* — Peru, Chili) anstatt der Seife in der Industrie.

Amorphes Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, löslich in Alkohol, und zwar in wässrigem leichter als in absolutem, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung schäumt stark. Das Pulver reizt stark zum Niefsen. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Sapogenin und Zucker. $C_{32}H_{54}O_{18} + 2H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6$ ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632). Wendet man HCl an, so entsteht zunächst ein gelatinöses Zwischenprodukt, das dem Chinovin ähnelt und sich leicht in wasserhaltigem Weingeist löst. $C_{32}H_{54}O_{18} + H_2O = C_{20}H_{32}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$. Ferner wird bei dieser Reaktion ein Körper $C_{34}H_{54}O_9$ gebildet. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird durch Bleizucker und namentlich Bleiessig gefällt. Giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst. Verhalten gegen Natriumamalgam: ROCHLEDER, *Z.* 1867, 633.

Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, löslich in Aether. Löst sich in verdünnter, wässriger Kalilauge und wird durch stärkere Lauge als Kaliverbindung in

Flocken gefällt. Liefert beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure, neben etwas Buttersäure und einem mit Sapogenin isomeren, krystallisirten Körper, der bei 128° schmilzt (Sapogenin schmilzt nicht bei dieser Temperatur) (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632).

72. Scillaïn. *Vorkommen.* In Urginea Scilla (JARMERSTED, *J.* 1879, 914). — Bitter schmeckendes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit HCl in Zucker und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Wirkt auf den thierischen Organismus wie Digitalin.

73. Sikimin. *Vorkommen.* Im falschen Sternanis (Sikimi), den Samen von Illicium religiosum *Sieb.*) — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leichter in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroïn. Giftig (EYKMAN, *Fr.* 21, 152).

74. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. *Vorkommen.* Neben Rhodanwasserstoffsinapin, im Samen des weifsen Senfes (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 150). — *Darstellung.* Die Senfsamen werden durch Pressen und dann durch Behandeln mit CS_2 vom fetten Oel befreit, hierauf an der Luft getrocknet und mit 3 Thln. Alkohol (von 85%) $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Man filtrirt heifs und erhält beim Erkalten Sinalbin, während das Sinapinsalz gelöst bleibt. Das Sinalbin wäscht man mit CS_2, löst es in wenig warmem Wasser, fällt die Lösung mit starkem Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, glasglänzende Nadeln. Unlich in CS_2 und Aether, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in 3,3 Thln. siedendem Alkohol (von 85%). Wird durch die kleinste Spur Alkali intensiv gelb gefärbt und durch HNO_3 vorübergehend blutroth. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird nicht gefällt durch $BaCl_2$. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Na_2SO_4 und Rhodannatrium. Zerfällt in wässriger Lösung durch Myrosin in Glukose, schwefelsaures Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ und Sinalbinsenföl C_8H_7NSO. $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + C_8H_7NSO$. (Dieselbe Umwandlung erleidet das Sinalbin natürlich sofort, wenn man weifse Senfsamen mit Wasser anrührt). Silberlösung bewirkt in Sinalbinlösung, nach einiger Zeit, einen weifsen Niederschlag, bestehend aus den Silberverbindungen von Sinapin und Sinalbinsenföl. Zerlegt man den Niederschlag durch Wasser und H_2S, so erhält man ein Gemenge von Schwefel und Ag_2S, während saures schwefelsaures Sinapin und das Nitril C_8H_7ON einer Säure $C_8H_8O_3$ in Lösung gehen. Beim Versetzen von Sinalbinlösung mit $HgCl_2$ entsteht sehr bald ein krystallinischer, weifser Niederschlag, bestehend aus zwei Quecksilberdoppelsalzen des Sinapins; in Lösung bleibt Glukose.

Sinalbinsenföl $C_7H_7O.NCS$. *Bildung.* Bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin. Wird dem gebildeten Niederschlage (s. oben) durch Alkohol entzogen. — Gelbes Oel. Schmeckt sehr scharf; zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so energisch wie Allylsenföl. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber nach dem Erhitzen mit Alkalien Rhodanreaktion.

75. Solanin $C_{42}H_{75}NO_{15}$. *Vorkommen.* In Solanum nigrum und S. Dulcamara (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 2, 114), in den Beeren von Solanum verbascifolium (PAYEN, CHEVALIER, *Berz. Jahresb.* 6, 259); in den Kartoffelkeimen (BAUP, *A. ch.* [2] 31, 109; OTTO, *A.* 26, 232; in den Stengeln und Blättern von Solanum Lycopersicum (KENNEDY, *J.* 1873, 818). — *Darstellung.* Frische, kurze Kartoffelkeime werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die Lösung heifs mit NH_3 gefällt. Man filtrirt nach einigem Stehen und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus. Das aus dem Alkohol auskrystallisirte Solanin hält Solanidin beigemengt, von dem man es durch Lösen in kalter, mäfsig starker Salzsäure trennt (ZWENGER, KIND, *A.* 118, 130) oder durch Aether, in welchem sich nur Solanidin löst (KROMAYER, *J.* 1863, 449). — Der ausgepresste Saft der Kartoffelkeime wird mit Kalk gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (KROMAYER). — Das Solanin findet sich nur in der Schale der gekeimten Kartoffeln und da wo die Keime sitzen (BACH, *J.* 1873, 817). Während die Kartoffeln selbst kein oder nur äufserst wenig Solanin enthalten sollen, fand HAAF (*J.* 1865, 817) in je 500 g rohen Kartoffeln 0,21 g, geschälten Kartoffeln 0,16, in Kartoffelschalen 0,24 g Solanin. Nach MISSAGHI (*B.* 9, 83) ist Solanum sodomaeum viel reicher an Solanin als S. tuberosum oder S. Dulcamara. — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, fast unlöslich in Wasser und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung der Salze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, der an der Luft hornartig eintrocknet. Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Solanidin und Zucker; bei der Einwirkung von conc. Salzsäure entstehen Solanicin und Zucker. Reagirt sehr schwach alkalisch. Die Salze sind meist amorph, leicht löslich in Alkohol und Wasser, durch viel Wasser werden sie zersetzt, unter Abscheidung von freiem Solanin. Die farblose Lösung der

Solanins in conc. Salpetersäure färbt sich nach einiger Zeit bläulichroth. In einem warmen Gemisch gleicher Volumen Vitriolöl und Alkohol löst sich Solanin mit rosarother Färbung (charakteristische Reaktion) (HELWIG; BACH). — Giftig.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl$. Gummiartige Masse; wird von Wasser nur schwer zersetzt. — $(C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, durchsichtige, amorphe Masse. Unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.H_2SO_4$. Amorph; reagirt stark sauer, leicht löslich in Wasser. — $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.H_2SO_4$. Gummiartige Masse; reagirt schwach sauer. Wird durch überschüssiges Wasser zersetzt (das saure Salz nicht). — Oxalat $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.C_2H_2O_4 + 7H_2O$. Krystallinische Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Wird nur durch kochendes Wasser, nicht durch kaltes, zerlegt.

Aethylsolanin $C_{42}H_{72}(C_2H_5)_3NO_{15}$ (?). *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht aus Solanin und Aethyljodid bei 100° (MOITESSIER, *J.* 1856, 547). — Die freie Base bildet mikroskopische Krystalle. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Die Salze sind gummiartig, leicht löslich; giftig.

Nach O. GMELIN (*A.* 110, 175) wirkt Aethyljodid auf Solanin nicht ein.

Isoamylsolanin $C_{42}H_{73}(C_5H_{11})_2NO_{15}$ (?) und **Aethylisoamylsolanin** $C_{42}H_{71}(C_2H_5)_2(C_5H_{11})_2NO_{15}$ (?) gleichen dem Aethylsolanin (MOITESSIER).

Hexacetylsolanin $C_{54}H_{87}NO_{21} = C_{42}H_{69}(C_2H_3O)_6NO_{15}$. *Darstellung.* Aus Solanin und Essigsäureanhydrid bei 160° (HILGER, *A.* 195, 321). — Lange Nadeln (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Solanidin $C_{26}H_{41}NO_2$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Solanin mit verdünnter Salzsäure (ZWENGER, KIND). — Sehr feine, lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether); wird aus der wässrigen Lösung der Salze durch Alkalien gelatinös gefällt. Schmilzt bei raschem Erhitzen unzersetzt oberhalb 200°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Reducirt weder Silber- noch Kupfersalze. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt und löst sich allmählich mit dunkelrother Farbe auf, dabei in Solanicin übergehend. — Ziemlich starke Base, deren Salze krystallisiren und sich in Wasser und Säuren wenig lösen.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{26}H_{41}NO_2.HCl$. Rhombische Säulen (aus Weingeist). Fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser und freier Salzsäure, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. — $(C_{26}H_{41}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{41}NO_2.H_2SO_4$ (?).

Pentacetylsolanidin $C_{36}H_{51}NO_7 = C_{26}H_{36}(C_2H_3O)_5NO_2$. *Darstellung.* Aus Solanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (HILGER, *A.* 195, 322). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 150°.

Solanicin $C_{26}H_{39}NO$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von Solanin mit rauchender Salzsäure in der Kälte (ZWENGER, KIND, *A.* 123, 341). — Hellgelbe, amorphe Masse. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 2000 Thln. kochenden Aethers. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Kräftige Base; die Salze sind harzartig, hell- bis rothgelb, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{39}NO.HCl$. Unlöslich in Salzsäure. — $(C_{26}H_{39}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in citronengelben Flocken gefällt.

76. Sophorin. *Vorkommen.* In den chinesischen Gelbbeeren (den getrockneten, unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica *L.* — Nordchina) (STEIN, *J. pr.* 58, 399; 85, 351; 88, 280; SPIESS, SOSTMANN, *J.* 1865, 587; P. FÖRSTER, *B.* 15, 216). — *Darstellung.* Die Gelbbeeren werden mit Wasser ausgezogen. Das aus der Lösung auskrystallisirende Sophorin krystallisirt man wiederholt aus Wasser um und löst es dann in kochendem Aether, wodurch ein rothes Harz entfernt wird (FÖRSTER). — Löslich in 10941 Thln. kaltem und in 185 Thln. kochendem Wasser, in 358,9 Thln. kaltem und in 14,4 Thln. siedendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 57,6% Isodulcit und in 46,8% Sophoretin. Liefert mit Brom HBr, Isodulcit und gebromtes Sophoretin.

Sophoretin. *Bildung.* Siehe Sophorin (FÖRSTER). — Gelb, gleicht dem Quercetin, verhält sich aber anders gegen Brom.

77. Syringin $C_{19}H_{28}O_{10} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Syringa vulgaris (BERNAYS, *A.* 40, 320), namentlich in der Mitte März gesammelten Rinde (KROMAYER, *J.* 1862, 484). In der Rinde von Ligustrum vulgare (KROMAYER, *J.* 1863, 592). — *Darstellung.* Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht, das Decokt durch Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. — Nadeln. Verliert bei 115° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 212° (*J.* 1862, 485), bei 185—190° (*J.* 1863, 592). Geschmacklos. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt nicht Silber- oder Kupferlösungen. Die mit den gleichen Volumen Vitriolöl versetzten

Lösungen färben sich dunkelblau, bei mehr Säure violett. Die farblose Lösung des Syringins in conc. Salzsäure scheidet beim Erhitzen blaue Flocken ab. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren (besonders HCl) in gährungsfähigen Zucker und Syringenin. $C_{19}H_{28}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{13}H_{18}O_5$.

Syringenin $C_{13}H_{18}O_5 + H_2O$. Hellrosenrothe, amorphe Masse. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 170—180° (KROMAYER). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist mit kirschrother Farbe. Verhält sich gegen Säuren wie Syringin.

78. Tampicin $C_{34}H_{54}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Tampica-Jalape (der Wurzel von Ipomoea simulans *Hanb.* — Mexiko) (SPIRGATIS, *Z.* 1870, 667). — *Darstellung.* Die Wurzel wird erst mit Wasser erschöpft und dann das Tampicin durch Alkohol ausgezogen. — Harzig; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von starken Basen in Tampicinsäure übergeführt. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmelzp.: 130°. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glukose und Tampikolsäure. — Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tampicin in heißem Barytwasser (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleiessig flockig gefällt, mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampicolsäure $C_{16}H_{32}O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Tampicin mit Salzsäure (SPIRGATIS). $C_{34}H_{54}O_{14} + 7H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. — $Na.C_{16}H_{31}O_3$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (SPIRGATIS).

79. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$. *Bildung.* Aescinsäure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Telaescin und Zucker (ROCHLEDER, *J.* 1862, 492; 1867, 751). $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{30}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung in Aescigenin und Zucker. $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_{12}H_{20}O_2 + C_6H_{12}O_6$.

Aescigenin $C_{12}H_{20}O_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl, bei Gegenwart von Zucker, mit blutrother Farbe. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid ein Diacetat $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_2O_2$.

80. Teucrin $C_{21}H_{24}O_{11}$ (?). *Vorkommen.* In Teucrium fruticans (OGLIALORO, *B.* 12, 296). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 228—230°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, Weinsäure und eine Säure $C_8H_8O_3$, die aus Wasser in kleinen Prismen krystallisirt und bei 180° schmilzt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und eine Säure.

81. Thevetin $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den Samen von Thevetia nereïfolia *Juss.* (BLAS, *J.* 1868, 768). — *Darstellung.* Die vom Oel durch Pressen befreiten Samen werden erst mit Aether, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge krystallisirt das Thevetin. — Pulver, aus kleinen Blättchen bestehend. Schmeckt sehr bitter. Schmelzp.: 170°. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 14°, reichlich in heißem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; in essigsaurer Lösung ist $\alpha = -85{,}5°$. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird bald kirschroth und nach einigen Stunden violett. Verliert bei 110° $1H_2O$. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Theveresin und Glukose. $C_{54}H_{84}O_{24} = C_{48}H_{70}O_{17} + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Starkes, narkotisches Gift.

Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$. Weißes, leicht zusammenklebendes Pulver. Schmelzp.: 140°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem, reichlich in Weingeist, sehr wenig in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Verhält sich gegen Vitriolöl wie Thevetin. Ist bei 110° wasserfrei. Starkes Gift.

82. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$. *Vorkommen.* In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 512). — *Darstellung.* Das Laub wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Thujin, der zweite Thujigenin. Den ersten Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, kocht auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Das ausgeschiedene Thujin wird wiederholt in wässrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie vorübergehend grün und dann gelb gefärbt. Bei längerem Erwärmen mit Säuren tritt Spaltung in Zucker und Thujetin ein. $C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$. Giebt mit Bleisalzen eine gelbe Fällung.

Mit Barytwasser entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man mit Baryt, so entstehen Zucker und Thujetinsäure.

Thujetin $C_{14}H_{14}O_8$. Gelb. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tintenartig gefärbt; sie giebt mit Barytwasser einen grünen und mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Thujetinsäure über.

Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$. *Bildung.* Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit Barytwasser (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln; löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Thujigenin $C_{14}H_{12}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den grünen Theilen von Thuja occidentalis; scheint auch, unter Umständen, bei der Einwirkung von HCl auf Thujin zu entstehen (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich; löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von NH_3 grün.

Acetylthujigenin $C_{16}H_{14}O_8 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Thujigenin mit Acetylchlorid (KAWALIER). — Harzartig; leicht löslich in Alkohol.

83. Turpethin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ipomoea Turpethum *R. Br.* (Ceylon, Malabar) (SPIRGATIS, *A.* 139, 41). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser erschöpfte Wurzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Man destillirt die alkoholischen Auszüge ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Das gefällte Harz wird mit Wasser und dann mit Aether gewaschen und dann wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. — Amorphe, bräunlichgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glukose und Turpetholsäure. $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{32}O_4$. Geht beim Erwärmen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Turpethinsäure über. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$. *Darstellung.* Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reagirt stark sauer. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich. — $Ba.C_{34}H_{58}O_{18}$ (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2$ (bei 100°). Gleicht dem zweibasischen Salze.

Turpetholsäure $C_{16}H_{32}O_4$. *Bildung.* Siehe Turpethin (SPIRGATIS). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht bei längerem Erhitzen auf 100—110° in eine zähe, terpentinartige Masse $C_{16}H_{30}O_8$ über (Anhydrid?). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, viel weniger in Aether. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. — $Na.C_{16}H_{31}O_4$ (bei 100°). Seideglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heißem, wässrigem Weingeist. — Ag.A. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,128) vermischten, concentrirten Lösung von Turpethin in Alkohol (SPIRGATIS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Weingeist und Aether.

84. Urechitin $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$. *Vorkommen.* Ist, neben Urechitoxin, in den Blättern von Urechitis suberecta enthalten (BOWREY, *J.* 1878, 974). Wird aus den Blättern durch Extraktion mit Alkohol erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, schmeckt intensiv bitter und wirkt sehr giftig. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter löslich in Aether, heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels roth und endlich purpurfarben. Wird durch concentrirte Säure gespalten.

Urechitoxin $C_{13}H_{20}O_5$. Krystallinisch, leichter löslich als Urechitin. Leicht veränderlich. Schmeckt bitter; ist giftig. Wird durch Säuren gespalten in Zucker und Urechitoxetin.

85. Waldivin $C_{18}H_{20}O_{10} + 2^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Früchten einer Simarubee (Simaba waldivia) (TANRET, *Bl.* 35, 104). — *Darstellung.* Man erschöpft die Früchte mit Alkohol von 70%, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Hexagonale Prismen. Schmilzt unter Färbung bei 230°. Spec. Gew. = 1,46. Inaktiv. Schmeckt äußert bitter. Löslich bei 15° in 600 Thln. Wasser, 60 Thln. Alkohol (von 70%), 190 Thln. absoluten Alkohols; in 30 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Tannin und ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt, nicht aber von Bleiessig. Sehr leicht zersetzbar durch Alkalien, unter Abschei-

dung eines nicht gährungsfähigen Zuckers (?), der rechtsdrehend ist und FEHLING'sche Lösung reducirt.

86. Rother Farbstoff der **Weichselkirschen** (Cerasus acida *Borkh.*) $C_{37}H_{50}O_{25}$ (ROCHLEDER, *J.* 1870, 879). *Darstellung.* Der Kirschensaft wird mit Bleiessig, unter Zusatz von Alkohol, gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt. — Wird durch HCl oder H_2SO_4 in ein Kohlehydrat und einen rothen Farbstoff gespalten, der beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure liefert.

87. Xanthorhamnin (α-Rhamnegin) $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$. *Vorkommen.* In den Gelbbeeren — Avignonkörner, graines de Perse — die Früchte von Ramnus infectoria *L.* und Rh. tinctoria (KANE, *Berz. Jahresb.* 24, 505; GELATLY, *J.* 1858, 474; SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 774). — *Darstellung.* Man kocht die zerstoßenen Gelbbeeren 10 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht Weingeist (von 85%), filtrirt heiß und presst den Filtririnhalt gut aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen lässt man stehen und gießt sie wiederholt von dem sich abscheidenden, braunen Harze ab, bis gelbe, blumenkohlartige Ausscheidungen erfolgen. Diese werden abfiltrirt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 12—13% (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 307). — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol $C_{48}H_{66}O_{29}.2C_2H_6O$. Bei 120° bleibt die alkoholfreie Substanz zurück. Scheidet sich aus wässriger Lösung harzig ab; versetzt man aber die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und dann mit Aether, so krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten in Nadeln. Zerfließt fast in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung (mit Spiegelbildung) und FEHLING'sche Lösung. Bleizucker bewirkt erst auf Zusatz von NH_3 einen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Rhamnetin. $C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 4C_6H_{14}O_6 + 2C_{12}H_{10}O_5$ (LIEBERMANN, HÖRMANN). Auch beim Erhitzen auf 130—150° tritt theilweise Spaltung in Zucker und Rhamnetin ein. Färbt gebeizte Zeuge nur sehr schwach; das Färbende in den Gelbbeeren ist das Rhamnetin. — $K_4.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L., H.). — $Pb_2.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag (GELATLY).

Acetylxanthorhamnin $C_{72}H_{90}O_{41} = C_{48}H_{54}(C_2H_3O)_{12}O_{29}$. *Darstellung.* Aus Xanthorhamnin und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER). — Krystallisirt schwer, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1—2 Stunden lang eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g H_2O mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g H_2O (LIEBERMANN, HÖRMANN). — Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisirt am besten aus Phenol, in welchem es in der Wärme reichlich löslich ist. Spurenweise löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen, Silberlösung sofort schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung; Bleiacetat bewirkt darin eine orangefarbene, Kalk- und Barytwasser rothbraune Fällungen. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure (SMORAWSKI, *B.* 12, 1595). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge glänzend canariengelb, und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz.

Dimethylrhamnetin $C_{14}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(CH_3)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Xanthorhamninkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist auf 120° (LIEBERMANN, HÖRMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°.

Diacetylrhamnetin $C_{16}H_{14}O_7 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von 1 Thl. Rhamnetin mit 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. entwässertem Natriumacetat (L., H.). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 183—185°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

Dipropionylrhamnetin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_3H_5O)_2O_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—162° (L., H.).

Dibenzoylrhamnetin $C_{26}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Aus Rhamnetin und Benzoësäureanhydrid bei 150° (L., H.). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212°.

Dibromrhamnetin $C_{12}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Man übergießt 10 Thle. in Eisessig vertheiltes Rhamnetin, unter Abkühlen, mit 14 Thln. Brom (LIEBERMANN, HÖRMANN). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Diacetyldibromrhamnetin $C_{16}H_{12}Br_2O_7 = C_{12}H_6Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in kochendem Alkohol (L., H.).

Rhamnin. In den Gelbbeeren ist, außer dem Xanthorhamnin, noch ein anderes Glukosid (β-Rhamnegin, nach SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 776) enthalten, das wahrschein-

lich sehr leicht zersetzbar ist. Zieht man Gelbbeeren mit Wasser von 30—40° aus und lässt den filtrirten, wässrigen Auszug stehen, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das in Alkohol und Eisessig viel löslicher ist als Rhamnetin (LIEBERMANN, HÖRMANN). Dieses Pulver nennt LEFORT (*J.* 1866, 650; 1868, 776) Rhamnin, SCHÜTZENBERGER β-Rhamnetin. Es ist nicht isomer mit Rhamnetin.

88. Xylosteïn. *Vorkommen.* In den Beeren von Lonicera Xylosteum (HÜBSCHMANN, ENZ, *J.* 1856, 691). — Krystallisirt.

89. Zuckervanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = COH.(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, REIMER, *B.* 8, 515). — Sehr feine, prismatische Krystalle, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 210—212° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Geruchlos. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet. Die Salze sind, bis auf das Bleisalz, leicht löslich in Wasser.

Tetracetylzuckervanillinsäure $C_{22}H_{26}O_{13} = C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$. *Darstellung.* Aus Zuckervanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1141). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether.

CCXXVIII. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

1. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4 + {}^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* Im Wermuthkraut (von Artemisia Absinthium) (KROMAYER, *J.* 1861, 745). — *Darstellung.* Man zieht Wermuthkraut wiederholt mit heifsem Wasser aus, behandelt die wässrigen Auszüge mit frisch ausgeglühter Thierkohle und entzieht der Kohle das Absinthiin durch Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit. Es liefert dann beim Verdunsten unreines Absinthiin, das man in Alkohol löst und durch Gerbsäure fällt. Den Niederschlag zerlegt man durch PbO. — Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 120—125°. Schmeckt intensiv bitter, wermuthartig. Löst sich in Vitriolöl zu einer bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit. Scheidet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Harz ab. Löslich in Alkalien mit braunrother Farbe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag.

2. Agaricin. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamme (Agaricus albus) (SCHOONBROODT, *J.* 1864, 613). Wird dem Fliegenschwamm durch Alkohol entzogen. — Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Säuren, unter Bildung von Zucker (?).

In Agaricus atrotomentosus (der sich im Herbste in Tannenwaldungen, besonders an alten Strünken findet) ist ein **chinonartiger Körper** $C_{11}H_8O_4$ enthalten (THÖRNER, *B.* 11, 533). — *Darstellung.* Der getrocknete Schwamm wird mit Aether ausgekocht, der Aether verdunstet, der Rückstand in Alkali gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig mit weinrother Farbe. Löst sich in Alkalien mit schmutziggelber Farbe, unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Absorptionsspektrum der rothen alkoholischen Lösung und der mit einer Spur NH_3 versetzten Lösung: THÖRNER, *B.* 12, 1630. Schmilzt unter Verkohlung oberhalb 360°. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $KMnO_4$, conc. Salpetersäure) total verbrannt; mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und eine kleine Menge eines Nitrokörpers. Mit $NaHSO_3$ entsteht bei 150—160° ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Zink und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure liefern ein gelbgraues, krystallinisches Reduktionsprodukt, das sehr leicht — schon durch längeres Kochen mit Alkohol — wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. Mit Zn und HCl entsteht daneben ein farbloser, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus Aether in Nadeln krystallisirt, bei 162—164° schmilzt, sich aber nicht wieder in die Stammsubstanz $C_{11}H_8O_4$ umwandeln lässt. — Verbindet sich mit Basen. — Das Ammoniaksalz ist ein krystallinisches, schmutzig

grünes Pulver, das sich in Wasser leicht löst mit violetter Farbe, in kochendem absolutem Alkohol, aber kaum löslich ist. — Das Baryumsalz ist ein schmutzig fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag.

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Aus dem Körper $C_{11}H_8O_4$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (Th., *B.* 11, 534). — Kleine, rothgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°.

3. **Aloïn** $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Ist der wirksame (abführende) Bestandtheil der Barbadoes-Aloë (Smith, *J.* 1850, 545; Stenhouse, *A.* 77, 208); findet sich auch in der Socotrina-Aloë (Groves, *J.* 1856, 680). Aloë ist der eingedickte Saft aus den Blättern einiger Aloëarten. Auf Curaçao verwendet man Aloë vulgaris, am Cap: Al. africana und A. plicatilis, in Westindien: Al. socotrina, Al. arborescens, Al. lingua u. a. — In der Medicin wird nur die durchsichtige Aloë (vom Cap, früher von der Insel Socotrina) benutzt. Die undurchsichtige Aloë kommt als Barbadoes-Aloë (von Barbadoes, Jamaika), Curaçao-Aloë und Leber-Aloë (Arabien, Bombay) in den Handel. Sie verdankt ihre Undurchsichtigkeit dem gröſsern Gehalte an krystallisirtem Aloïn. — Aloë wird auch zum Färben benutzt, indem man sie durch Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure u. s. w. überführt. — Nachweis von Aloë in Liqueuren u. s. w.: Bornträger, *Fr.* 19, 165; Dragendorff, Lenz, *Fr.* 21, 226. — *Darstellung.* 1 Thl. Leber-Aloë wird in 2 Thln. Wasser von 90—95° gelöst und die abgegossene Lösung 10—12 Tage lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloïn löst man in 2 Thln. Wasser von 60—65°, lässt wieder stehen und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Barbadoes-Aloë wird in $1\frac{3}{4}$ Thln. Wasser von 90—95° gelöst und der Lösung, nach dem Erkalten, $\frac{1}{4}$ Thl. Wasser zugegeben (Orlowski, *Fr.* 5, 309). — Kleine, blass schwefelgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Hält, nach dem Trocknen im Vacuum, $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, das bei 100° entweicht. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmeckt anfangs süſslich, dann intensiv bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter in der Wärme. Sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu orangegelben Lösungen, welche an der Luft, durch Sauerstoffabsorption, dunkler werden. Giebt nur mit Bleiessig einen tiefgelben Niederschlag. Sehr leicht veränderlich; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Rohe Aloë liefert bei der Destillation mit Aetzkalk: Xylolalkohol $C_8H_{10}O$, Aceton und Kohlenwasserstoffe (Rembold, *A.* 138, 186). Beim Schmelzen von Socotrina-Aloë mit Aetzkali werden Orcin, p-Oxybenzoësäure (Hlasiwetz, *A.* 134, 287) und Alorcinsäure $C_9H_{10}O_3$ gebildet. Aloë liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Paracumarsäure $C_9H_8O_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entsteht zunächst Aloëresinsäure $C_7H_3NO_6$ (bildet braune, nicht krystallisirbare Salze), dann Aloëtinsäure $C_7H_2N_2O_5$ (krystallinisches, orangegelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser) und zuletzt Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, Oxalsäure und Pikrinsäure (Mulder, *J.* 1849, 330). Das krystallisirte Aloïn liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (Graebe, Liebermann, *B.* 1, 105). Chlor und Brom wirken auf Aloïn substituirend. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische (Cap-) Aloëlösung wird Chloranil C_6Cl_4O gebildet (Finckh, *A.* 134, 241).

Trichloraloïn $C_{17}H_{15}Cl_3O_7 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von Aloïn in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von $KClO_3$ und rauchender Salzsäure (Groves, *Z.* 1871, 700). — Glänzende, gelbe Prismen (aus Alkohol). Ist bei 120° wasserfrei. Sehr leicht löslich in NH_3. Beständiger als Aloïn. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure und Pikrinsäure, aber weder Chysamminsäure, noch Aolëtinsäure.

Tribromaloïn $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser und Alkohol weniger löslich als Aloïn, sehr leicht löslich in heiſsem Weingeist (Stenhouse, *A.* 77, 212).

Aloëtinsäure (Tetranitroanthrachinon) $C_7H_2N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_{14}H_4(NO_2)_4O_2 + H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure (Schunck, *A.* 39, 1; Mulder, *A.* 72, 286). — *Darstellung.* 1 Thl. Cap-Aloë wird, in einer Retorte, mit 8 Thln. conc. Salpetersäure übergossen und sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, die Säure gröſstentheils abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. conc. Salpetersäure gekocht, bis ein starker grüngelber Niederschlag entsteht. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt und verdampft den Niederschlag mit einer Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man durch kaltes Wasser aloëtinsaures Kalium, während chrysamminsaures und pikrinsaures Kalium ungelöst bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird durch Baryumacetat aloëtinsaures Baryum bereitet und dieses mit verdünnter Salpetersäure zerlegt (Finckh, *A.* 134, 236). — Gelbes, amorphes Pulver. Verliert bei 120° das Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem, mit purpurrother Farbe; leicht löslich in Weingeist. Verpufft beim Erhitzen. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysamminsäure und dann Pikrinsäure. Schwefelalkalien geben ein blaues Reduktionsprodukt. Kräftige

Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich.

Salze: FINCKH. — $Ba(C_7HN_2O_5)_2$ (bei 120°). Warzige Krusten; in kaltem Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz. (Das Kaliumsalz krystallisirt schwer.) — Ag.Ā. Schwarzrothes Pulver, unlöslich in Wasser.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_8N_2O_7$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Digeriren von Aloëtin mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von K_2S oder $(NH_4)_2S$ (FINCKH). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Barbaloïn $C_{16}H_{18}O_7$. Während nach STENHOUSE in der Barbadoes-Aloë das Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ vorkommt, giebt TILDEN (*B.* 8, 1600) dem Aloïn aus Barbadoes-Aloë (Zanzibar-Varietät) die Formel $C_{16}H_{18}O_7$; welche auch SCHMIDT (*J.* 1876, 873; vrgl. *B.* 8, 1275) bestätigt fand. — Zur Darstellung von Barbaloïn kocht man die Aloë mit 7—8 Thln. Wasser, das mit HCl schwach angesäuert ist, lässt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Syrup ein (TILDEN, *J.* 1872, 481). — Das Barbaloïn hält wechselnde Mengen Krystallwasser. Es liefert mit Salpetersäure Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird eine sehr kleine Menge Methylanthracen gebildet. Chlor erzeugt Trichloraloïn. Mit Bromwasser wird in gelben Nadeln krystallisirendes Tribromaloïn erhalten (S.).

Cap-Aloë. Nach KOSSMANN (*J.* 1863, 596) soll der in Wasser und Alkohol lösliche Antheil der Cap-Aloë der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ entsprechen. Der lösliche Antheil soll beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und zwei harzige Säuren $C_{15}H_{16}O_7$ und $C_{30}H_{34}O_{15}$ zerfallen. Auch der unlösliche Antheil soll ein Glukosid sein (?).

Nataloïn $C_{25}H_{28}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Natal-Aloë (FLÜCKIGER, *Bl.* 17, 328; TILDEN, *Bl.* 18, 182). — Wasserfreie Krystalle. Fängt bei 160° an sich zu zersetzen. Die Lösung in Vitriolöl nimmt auf Zusatz einer Spur Salpeter eine grüne Färbung an, die bald roth und dann blau wird. (Charakteristisch; Unterschied der Natalaloë von anderen Aloëarten). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysamminsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden β-Orcin und p-Oxybenzoësäure gebildet (T.).

Hexacetylnatalaloïn $C_{37}H_{40}O_{17} = C_{25}H_{22}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *Darstellung.* Aus Natalaloïn und Acetylchlorid (TILDEN). — Rhombische Tafeln.

Socotrinaloïn $C_{15}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Socotrinaaloë (SOMMARUGA, *J.* 1874, 899). Daneben ist eine kleine Menge (2%) des gewöhnlichen Aloïns $C_{17}H_{18}O_7$ darin enthalten (CZUMPELIK, *J.* 1865, 572). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Aloëtinsäure, Chrysamminsäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch wird Aloëxantin gebildet.

Aloëxantin $C_{15}H_{10}O_6$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Barbaloïn oder Socotrinaloïn mit Chromsäuregemisch (TILDEN, *J.* 1877, 908). Der erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt und dann sublimirt. — Orangefarbene Nadeln und Körner (aus Essigäther). Schmilzt theilweise bei 260—265°. Leicht löslich in Wasser, und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in CS_2 und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure und Essigäther. Löst sich in Aetznatron mit hellkirschrother Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionslinien. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Aloëtinsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali eine blaue Masse. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylanthracen gebildet.

Acetylaloëxantin $C_{17}H_{12}O_7 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Aloëxantin und Essigsäureanhydrid. — Gleicht dem Aloëxantin.

4. Anemonin $C_{15}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In dem Kraute von Anemone pulsatilla, An. pratensis und An. nemorosa; wird durch Destillation des frischen Krautes von An. pulsatilla mit Wasser gewonnen (LOEWIG, WEIDMANN, *A.* 32, 278; FEHLING, *A.* 38, 278). — Rhombische Krystalle (FRANKENHEIM, *J.* 1850, 509). Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem; sehr wenig löslich in kochendem Aether oder Wasser. Zersetzt sich von 150° an, ohne sich zu verflüchtigen. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, dabei in Anemonsäure übergehend. Zersetzt sich beim Behandeln mit conc. Salzsäure. — $PbO.C_{15}H_{12}O_6$. Wird durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhalten (FEHLING). Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Alkohol.

Anemonsäure $C_{15}H_{14}O_7$ (?). Wird am leichtesten erhalten durch Auflösen von Anemonin in warmem Barytwasser. Aus der mit CO_2 behandelten Flüssigkeit fällt Bleizucker ein hellgelbes Salz $Pb_2.C_{15}H_{10}O_7$ (?) (FEHLING).

5. Apiol (Petersiliencampher) $C_{12}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In den Petersiliensamen (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 301; GERICHTEN, *B.* 9, 1477). — *Darstellung.* Verflüchtigt sich bei der Destillation des Samens mit Wasser. Oder: man zieht die Samen mit Alkohol aus,

etwas besser in $CHCl_3$, und namentlich in heifsem Eisessig. Geht beim Erwärmen mit Alkalikarbonaten, auch bei längerem Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, unter Wasseraufnahme, in Calycinsäure über, die goldgelb, in Wasser ziemlich leicht und in Aether leicht löslich ist. Beim Erwärmen der Lösungen zerfällt die Säure wieder in Calycin und Wasser. Calycin zerfällt beim Erhitzen mit conc. Kalilauge in Oxalsäure und α-Toluylsäure. $C_{18}H_{12}O_5 + 3H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. Essigsäureanhydrid wirkt auf Calycin nicht ein.

13. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$. *Vorkommen.* In den spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) (Robiquet; Thierry, *A.* 17, 315) und einigen anderen Käfern (Mylabris cichorii u. a.) zu etwa 0,4% (Warner, *J.* 1857, 566; Ferrer, *J.* 1860, 597). Bluhm (*Z.* 1865, 676) fand in den spanischen Fliegen 0,26% und in Mylabris quatuordecimpustulata 0,49% Cantharidin. — Nach warmen Tagen, Ende Mai und im Juni, werden die erstarrten Thierchen bei Sonnenaufgang von den Bäumen (Eschen, Hollunder, Jasmin) abgeschüttelt und durch Aetherdämpfe oder CS_2 in Flaschen getödtet. — *Darstellung.* Man rührt pulverisirte Canthariden mit $^1/_3$ Thl. gebrannter Magnesia zum Brei an, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verd. Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das zurückgebliebene Cantharidin mit CS_2 gewaschen und aus $CHCl_3$ oder Alkohol umkrystallisirt (Bluhm). — Rhombische Tafeln (Marignac, *J.* 1850, 755). Schmelzp.: 218° (corr.) (Piccard, *B.* 10, 1504); Dampfdichte = 6,5 (gef.) (Piccard). Unlöslich in Wasser. Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol (92%) — 0,03 Thle.; 100 Thle. CS_2 — 0,06 Thle.; 100 Thle. Aether — 0,11 Thle.; 100 Thle. Benzol — 0,20 Thle.; 100 Thle. $CHCl_3$ — 1,20 Thle. Cantharidin (Bluhm). Zieht auf der Haut Blasen. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht das Cantharidin, unter Wasseraufnahme, in Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ über. Erhitzt man das cantharidinsaure Alkali mit Natronkalk, so entweichen Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper (Piccard, *B.* 12, 580). Beim Versetzen der cantharidinsauren Salze mit Säuren scheidet sich wieder Cantharidin aus. Beim Erhitzen mit P_2S_5 liefert Cantharidin glatt o-Xylol. $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{10} + CO + CO_2 + H_2O$. Von HJ wird Cantharidin in Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt; gleichzeitig entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$.

Cantharidinsaure Salze: Masing, Dragendorff, *Z.* 1868, 308. — $NH_4.C_{10}H_{13}O_5$. *Darstellung.* Durch Verdampfen einer Lösung von Cantharidin in NH_3 im Vacuum (Masing, *J.* 1872, 841). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{12}O_5 + K_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Kupferacetat in kleinen, blauen Krystallen erhalten. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Die von Masing und Dragendorff früher (*Z.* 1867, 464) beschriebenen Salze haben wahrscheinlich meist freies Cantharidin beigemengt enhalten.

Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7—1,9) im Rohr auf 100°, so dass noch etwas Cantharidin unangegriffen bleibt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand in NH_3 gelöst, die Lösung mit HNO_3 angesäuert, mit etwas Bleiacetat versetzt und mit H_2S behandelt. Man filtrirt, dampft das Filtrat ein und wäscht die auskrystallisirte Cantharsäure mit Benzol. Sie wird dann noch einmal durch Schwefelblei, Thierkohle und Benzol gereinigt (Piccard, *B.* 10, 1505; 11, 2121). — Grofse, orthorhombische Krystalle (bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung). Schmelzp.: 278° (cor.). Löslich in 120 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wassers; äufserst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Wirkt nicht blasenziehend. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Cantharen. $C_{10}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{12}$. Beim Erhitzen des Baryumsalzes für sich entweichen CO_2, Cantharen und wenig Xylol; im Rückstande bleiben Buttersäure und Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Starke, einbasische Säure. — $K.C_{10}H_{11}O_4$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + xH_2O$. Krystallisirt aus essigsäurehaltigem Wasser in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blaue, schwerlösliche Nadeln.

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei etwa 300° (P.).

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$. *Bildung.* Aus Cantharidin und HJ (Piccard, *B.* 12, 577). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse trikline (?) Krystalle (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Kalilauge (Trennung von Cantharsäure). Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in CO_2, HJ und Cantharen. $C_{10}H_{12}J_2O_3 + H_2O = C_8H_{12} + 2CO_2 + 2HJ$.

14. Capsaicin $C_9H_{14}O_2$. *Vorkommen.* Im spanischen Pfeffer (die Früchte von Capsicum annuum) (Thresh, *J.* 1878, 958). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Man reinigt es durch Lösen in Kalilauge, Fällen der Lösung mit CO_2 und Behandeln des Niederschlages mit Ligroïn. Das in das Ligroïn übergegangene Capsicin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 59°; verdampft unzersetzt bei 115,5° (Thresh, *J.* 1876, 894). Liefert bei der Oxydation Oxalsäure, Bern-

steinsäure, eine fast unlösliche, krystallinische Säure und ein Oel. Chlor wirkt substituirend. Verbindet sich mit Metalloxyden.

15. Cardol $C_{21}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* In dem Pericarpium der Früchte von Anacardium occidentale (STAEDELER, *A.* 63, 141). — *Darstellung.* Man befreit Anacardiumnüsse von ihren Kernen und zieht die Fruchthüllen mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann, nach dem Lösen in 15—20 Thln. Alkohol, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, wobei Anacardsäure abgeschieden wird, und Cardol in Lösung bleibt. — Farbloses Oel; spec. Gew. = 0,978 bei 23°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Neutral. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Wirkt blasenziehend. — $Pb(C_2H_3O_2).C_{21}H_{29}O_2.PbO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Cardollösung mit Bleiessig.

16. Carotin $C_{18}H_{24}O$. *Vorkommen.* In der rothen Mohrrübenwurzel (Daucus carota) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 12, 277; ZEISE, *A.* 62, 380). — *Darstellung.* Die zerriebenen Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angerührt und wieder gepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten mit verd. Schwefelsäure und etwas Gallustinktur gefällt. Den Niederschlag presst man aus, kocht ihn sechs- bis siebenmal mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch Hydrocarotin ausgezogen wird), trocknet und behandelt ihn mit CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wird gröfstentheils abdestillirt und zum Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols gesetzt. Dadurch fällt Carotin aus, das man mit heifsem Alkohol (von 80%) auswäscht (HUSEMANN, *A.* 117, 202). — Rothbraune, goldgrün glänzende, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 167,8°. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht in der Wärme stark nach Veilchenwurzel. Wird an der Sonne sehr bald farblos, ist dann amorph, in Benzol und CS_2 sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Carotin löst sich langsam in Vitriolöl mit purpurblauer Farbe; aus der Lösung wird durch Wasser amorphes Carotin in grünen Flocken gefällt, das sich, wie das krystallisirte, in CS_2 mit dunkelrother Farbe löst. Wird in alkoholischer Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. Färbt sich durch Schwefligsäuregas dunkel indigblau.

Tetrachlorcarotin $C_{18}H_{20}Cl_4O$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trocknem Chlorgase über Carotin (HUSEMANN). — Farbloses Pulver, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Hydrocarotin $C_{18}H_{30}O$. *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Möhre (HUSEMANN, *A.* 117, 206); in der Angelikawurzel (BRIMMER, *A.* 180, 272). — *Darstellung.* Siehe Carotin. Das aus den alkoholischen Auszügen der Möhre sich ausscheidende Hydrocarotin wird aus Alkohol (von 80%) umkrystallisirt. — Monokline Blätter. Schmilzt bei 126,5° und bleibt nach dem Erstarren amorph. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Das amorphe Hydrocarotin ist in CS_2 viel schwerer löslich als das krystallisirte und scheidet sich aus Lösungen immer amorph ab. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Sehr beständig; Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel wirken kaum ein. Wird von Vitriolöl roth gefärbt.

Tetrahydrocarotin $C_{18}H_{26}Cl_4O$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Chlorgas anhaltend über Hydrocarotin (HUSEMANN). — Weifses Pulver, leicht löslich in Benzol und CS_2. Verliert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlor.

Tribromhydrocarotin $C_{18}H_{27}Br_3O$. Hellgelbes Pulver. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali leicht alles Brom ab (H.).

Jodhydrocarotin $C_{18}H_{29}JO$. *Darstellung.* Man setzt Hydrocarotin, an der Sonne, Joddämpfen aus (HUSEMANN). — Gelblichweifses Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

17. Caryophyllin $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* In den (ostindischen) Gewürznelken (die geschlossenen Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*). — *Darstellung.* Die Gewürznelken werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Caryophyllin aus Alkohol umkrystallisirt (MYLIUS, *Berz. Jahresb.* 22, 452). Man reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak (MUSPRATT, *J.* 1850, 510). — Krystalle. Fängt bei 280° zu sublimiren an, ohne zu schmelzen. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von Salpetersäure zu Caryophyllinsäure oxydirt. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° ein Acetylderivat, das monokline Krystalle bildet und bei 184° schmilzt (HJELT, *B.* 13, 800). Mit PCl_5 entstehen 2 Chloride $C_{40}H_{63}O_3.Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2.Cl_3$; vielleicht ist daher die Formel des Caryophyllins zu verdoppeln (HJELT).

Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. *Darstellung.* Man trägt Caryophyllin in rauchende Salpetersäure ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Salpeter (spec. Gew. = 1,2),

löst sie in NH_3, fällt die Lösung mit HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (E. MYLIUS, *B.* 6, 1053). — Kann nur aus Salpetersäure in Krystallen erhalten werden; scheidet sich aus anderen Lösungsmitteln amorph aus. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $Na_2.C_{20}H_{30}O_8$. Pulver; die wässrige Lösung schäumt wie Seifenwasser. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher, gelber, pulveriger Niederschlag.

18. Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$. *Vorkommen.* In der Cascarillrinde (von Croton Eluteria). (E. u. C. MYLIUS, *B.* 6, 1051). Wird der Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schmeckt sehr bitter. Nicht flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,127 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 8° 3,33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus der Lösung grüne Flocken. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein.

19. Castorin — siehe S. 1378.

20. Ceratophyllin. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia ceratophylla var. physodes (HESSE, *A.* 119, 365). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser abgewaschene Flechte wird mit klarem Kalkwasser extrahirt, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 75%) und dann mit Sodalösung ausgekocht. Das aus der Sodalösung auskrystallisirte Ceratophyllin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dünne Prismen. Schmelzp.: 147°. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk eine blutrothe Färbung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt.

21. Cerin $C_{28}H_{48}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde der Korkeiche (Quercus suber *L.*) (CHEVREUL; DOEPPING, *A.* 45, 286). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Aether oder starkem Weingeist aus und krystallisirt das ausgeschiedene Cerin wiederholt aus Weingeist um (DOEPPING). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure $C_{18}H_{30}O_4$ (?). Gelbbraune, wachsartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Wird durch Bleisalze gefällt (DOEPPING).

22. Characin. *Vorkommen.* In Algen (Chara foetida u. a.) (PHIPSON, *J.* 1879, 578). — *Darstellung.* Man lässt Palmella cruenta 36 Stunden in Wasser liegen und schüttelt dann das Wasser mit Aether aus. — Amorph, fettig. Riecht intensiv sumpfig. Verflüchtigt sich an der Luft. Schwimmt auf Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht verseifbar, liefert aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, eine bei 83° schmelzende, wachsartige Substanz.

23. Chimaphilin. *Vorkommen.* In Blättern und besonders in Stengeln von Pyrola (Chimaphila) umbellata (FAIRBANK, *J.* 1860, 547). Kann der Pflanze durch Extraktion mit verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasser entzogen werden. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch concentrirte Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen.

24. Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$. *Vorkommen.* In den Knospen verschiedener Pappelarten, besonders in den frischen Winter- und Herbstknospen der nordamerikanischen Art Populus monolifera s. balsamifera (PICCARD, *B.* 6, 884). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug von 100 Thln. frischer Knospen wird mit der alkoholischen Lösung von 12 Thln. krystallisirtem Bleizucker bei 70° versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat durch H_2S entbleit und abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man in wenig kochendem Alkohol und reinigt das auskrystallisirte Chrysin durch Auskochen erst mit wenig absolutem Alkohol, dann mit Aether, CS_2 und Benzol. Man erhitzt es nun zum Schmelzen, löst in Alkohol und entfernt einige Beimengungen durch einige Tropfen Bleiessig. — Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 275°. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und Anilin, weniger in Aether; löslich in 180 Thln. kalten und in 50 Thln. heißen Alkohols. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels und ebenso in wenig Essigsäure leicht löslich ist. Bildet leicht Substitutionsprodukte. Mit HNO_3 entstehen, außer Nitrochrysin, Oxalsäure und Benzoësäure. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin (PICCARD, *B.* 7, 888). $C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3.CO.C_6H_5$.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Chrysinlösung mit überschüssigem Brom (Piccard, *B.* 6, 886). — Glänzende, hellgelbe, verfilzte Masse.

Dijodchrysin $C_{15}H_8J_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Jod und einigen Tropfen Jodsäure (Piccard). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Nitrochrysin $C_{15}H_9(NO_2)O_4$. *Darstellung.* Man verdampft Chrysin mehrmals mit verdünnter Salpetersäure, kocht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, löst ihn in NH_3 und verdampft die Lösung (Piccard). — Krystalle (aus Eisessig oder Anilin). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, reichlicher löslich in kochendem Eisessig und Anilin. — Das basische Ammoniaksalz ist orangeroth und sehr leicht löslich in Wasser; es geht beim Verdampfen in das hellgelbe, saure Salz über, das in Wasser schwer löslich ist.

Methyläther (Tectochrysin) $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_{15}H_9O_3$. *Vorkommen.* In den Pappelknospen (Piccard, *B.* 6, 890). — *Bildung.* Beim Behandeln von Chrysin mit Aetzkali und Methyljodid (Piccard, *B.* 10, 176). — Schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164° (Piccard, *B.* 7, 891). In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzol und äußerst leicht in $CHCl_3$ (Trennung von Chrysin). Leicht löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Alkalien. Wird von Kali viel schwerer zerlegt als Chrysin. Dabei entstehen Acetophenon, Essigsäure und Benzoësäure.

Dibromtectochrysin $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ (P., *B.* 6, 892).

Aethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_{15}H_9O_3$. Lange, seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 146° (Piccard, *B.* 10, 177).

Isoamyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_5H_{11}O.C_{15}H_9O_3$. Dünne Nadeln. Schmelzp.: 125° (P.).

Dibromchrysinisoamyläther $C_5H_{11}O.C_{15}H_7Br_2O_3$. Nadeln (P.).

25. Chrysophanin. *Vorkommen.* In den Sennesblättern (Bourgoin, *J.* 1871, 821). — *Darstellung.* Das wässrige, concentrirte Decokt der Blätter wird erst mit Alkohol und dann mit Bleizucker gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S, dampft zum Syrup ein und vermischt denselben mit Alkohol von 90%, wobei Chrysophanin zurück bleibt. — Weiß.

26. Cnicin $C_{42}H_{56}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Centaurea benedicta und von C. Calcitrapa (Scribe, *A.* 44, 298). — Atlasglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe; conc. Salzsäure färbt sich damit grün. Nicht flüchtig.

27. Coccognin $C_{20}H_{22}O_8$. *Vorkommen.* In den Samen von Daphne Mezereum (Casselmann, *Z.* 1870, 681). — *Darstellung.* Die Samen werden durch Pressen von Oel befreit, dann mit Aether und hierauf mit starkem Alkohol ausgezogen. In den letzteren geht das Coccognin über. — Farblose Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

28. Columbin $C_{21}H_{22}O_7$. *Vorkommen.* In der Columbowurzel (von Menispermum palmatum *L.*) (Wittstock, *Berz. Jahresb.* 11, 288), neben Berberin, Columbosäure (Boedeker, *A.* 69, 37) und einer in Alkohol weniger als Columbin löslichen Substanz, die aus Eisessig in, bei 218—220° schmelzenden, Prismen krystallisirt (Paternò, Oglialoro, *B.* 12, 685). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 75%) ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Columbin aus Aether um (Boedeker). — Rhombische Säulen und Nadeln (G. Rose, *P.* 19, 441). Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in 30—40 Thln. kochenden Alkohols (W.); reichlich löslich in Essigsäure. Schmelzp.: 182° (P., O.). Löslich in Kalilauge; beim Kochen mit Kali entsteht eine Säure. Wird nicht gefällt durch Metallsalze.

Columbosäure $C_{21}H_{22}O_6 + H_2O$ (?). *Darstellung.* Das trockne alkoholische Extrakt der Columbowurzel wird mit Kalkwasser behandelt und die Lösung mit HCl gefällt (Boedeker). — Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. In der alkoholischen Lösung bewirkt Bleizucker einen gelben Niederschlag.

29. Cornin. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Cornus florida (Geiger, *A.* 14, 206). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit kaltem Wasser erschöpft, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit Aether-Alkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Atlasglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt bitter. Wird nur durch Bleiessig gefällt.

30. Bestandtheile der **Cotorinde** (Jobst, Hesse, *A.* 199, 17). Die echte Cotorinde

kommt aus Bolivia und stammt von einer Rubiacee; man wendet sie innerlich gegen Kolik, cholera nostras u. s. w. an, wegen ihres Gehaltes an Cotoïn. Sie enthält daneben Dicotoïn und Piperonylsäure. — Die Paracotorinde wird an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivia gesammelt; sie wirkt ähnlich wie die echte Cotorinde, aber schwächer. Sie enthält Paracotoïn, Hydrocoton, Dibenzoylhydrocoton, Leucotin, Oxyleucotin, Piperonylsäure, viel Harz und ein Oel, das aus sehr wenig α-Paracoten $C_{12}H_{18}$ (Siedep.: 160°), β-Paracoten $C_{11}H_{18}$ (Siedep.: 170—172°), viel α-Paracotol $C_{15}H_{24}O$ (Siedep.: 220—222°), β-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (Siedep.: 236°) und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (Siedep.: 240—242°) besteht. — Das Hydrocoton ist ein sechssäuriger Alkolol, der sich mit concentrirter Salpetersäure blau färbt. Vom Hydrocoton leiten sich das Dibenzoylhydrocoton, Leucotin und Oxyleucotin ab; diese drei Körper geben beim Schmelzen mit Kali Cotogenin und dann Protokatechusäure. — Cotoïn, Dicotoïn und Hydrocotoïn geben, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Paracotoïn und Paracotoïnsäure färben sich mit conc. Salpetersäure gelb bis braungelb und liefern beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

1. **Cotoïn** $C_{22}H_{18}O_6$. *Darstellung.* Echte Cotorinde wird mit kaltem Aether erschöpft, der Aether gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn vermischt. Man giefst vom gefällten Harze ab und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Das ausgeschiedene Cotoïn krystallisirt man aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoïn zieht man durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Essigsäure aus. — Blassgelbe, gekrümmte Prismen (aus Wasser); gröfsere Prismen oder Tafeln werden aus Alkohol oder $CHCl_3$ erhalten. Schmelzp.: 130°. Nicht flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Erden; wird aus den Lösungen durch CO_2 allmählich ausgefällt. Reagirt neutral. Inaktiv; nicht flüchtig. Reducirt in der Kälte Silberlösung und beim Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten, wässrigen Lösung eine braunschwarze Färbung und in der concentrirten Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag; in der alkoholischen Lösung eine tiefbraunrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten. — Der Staub erregt Niefsen. — $Pb_3.C_{22}H_{12}O_6$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Cotoïnlösung mit Bleizucker erhalten.

Triacetylcotoïn $C_{28}H_{24}O_9 = C_{22}H_{15}(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* Aus Cotoïn und Essigsäureanhydrid bei 160—170°. — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in kaltem Alkohol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Tribromcotoïn $C_{22}H_{15}Br_3O_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Cotoïn. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt.

2. **Dicotoïn** $C_{44}H_{34}O_{11}$. *Darstellung.* Scheidet sich aus den Mutterlaugen, beim Auskochen des rohen Cotoïns mit Wasser, in Blättern ab und wird durch Absieben vom Cotoïn getrennt (JOBST, HESSE, *A.* 199, 29). — Glänzende, fast weifse Blättchen. Schmelzp.: 74—77°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraunrothe Färbung. Geht beim Erwärmen mit Kali oder beim Kochen mit Wasser in Cotoïn über.

3. **Paracotoïn** $C_{19}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Paracotorinde wird mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Die auskrystallisirte Masse wird abgepresst und in heifsem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt zunächst Paracotoïn (J., H., *A.* 199, 31). — Blassgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 152°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und kochendem Alkohol. Inaktiv. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird etwas Protokatechusäure gebildet. Löst sich unzersetzt in warmem Ammoniak, geht aber beim Erwärmen mit Kalilauge in Paracotoïnsäure über. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Paracumarhydrin und eine Säure $C_9H_8O_4$ (?), die krystallisirt, oberhalb 200° schmilzt, sich ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in kochendem Alkohol löst und von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Beim Schmelzen von Paracotoïn mit Kali erhält man Protokatechusäure. Brom, in eine Chloroformlösung von Paracotoïn getropft, scheidet einen krystallinischen, scharlachrothen Niederschlag $C_{38}H_{21}Br_3O_{12}$ ab, der beim Erwärmen mit Kalilauge Paracumarhydrin (?) entwickelt.

Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$. *Darstellung.* Man kocht Paracotoïn mit Kalilauge. Ein Theil des Paracumarhydrins verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, der Rest wird dem Destil-

lationsrückstande durch Aether entzogen. — Nach Cumarin riechende Blättchen. Schmelzp.: 82—83°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von $ZnCl_2$ bei 100° nicht angegriffen.

Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_7$. *Darstellung.* Man erwärmt Paracotoïn mit Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst und mit HCl gefällt. — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 108°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Die Salze sind amorph. — $Ca(C_{19}H_{13}O_7)_2$ (bei 110°) und $Ba.\bar{A}_2$ sind gelbe, amorphe Niederschläge, die sich ziemlich gut in reinem Wasser lösen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gelber, amorpher Niederschlag.

4. **Leucotin** $C_{34}H_{32}O_{10}$. Ist der Hauptbestandteil in der Cotorinde. Wird durch Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Cotoïns erhalten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Eisessig befeuchtet, die Eisessiglösung abgesogen, verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (J., H., *A.* 199, 40). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, äufserst leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton. Nicht flüchtig. Inaktiv. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und von Bleisalzen nicht gefällt. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Giebt mit conc. Salpetersäure ein blaugrünes Harz und eine blaugrüne Lösung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure, Ameisensäure, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd $C_7H_6O_3$, Cotogenin und Hydrocoton.

Dibromleucotin $C_{34}H_{30}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Chloroformlösung von Leucotin mit Brom, in der Kälte (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; etwas leichter löslich in $CHCl_3$, Aether und Eisessig. Färbt sich nicht mit conc. Salpetersäure.

Tribromleucotin $C_{34}H_{29}Br_3O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Leucotin mit Brom (J., H.). — Gleicht dem Dibromleucotin. Schmelzp.: 157°.

Cotogenin $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechualdehyd u. s. w., beim Schmelzen von Leucotin mit Kali. $C_{34}H_{32}O_{10} + 5H_2O = C_{14}H_{14}O_5 + C_{18}H_{24}O_6$ (Hydrocoton) $+ 2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Schmelzen von Oxyleucotin mit Kali (J., H.). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Leucotin mit 4 Thln. KOH und etwas Wasser bis sich die Schmelze in Wasser löst. Man übersättigt dann die Schmelze mit HCl, schüttelt mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit Soda und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol behandelt, der Protokatechualdehyd löst und Cotogenin zurück lässt. — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Brenzkatechin. Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether, leichter in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Hydrocoton $C_{18}H_{24}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Leucotin mit Kali (siehe Cotogenin). $C_{34}H_{32}O_{10} + 4H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ 2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Schmelzen von Oxyleucotin, Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoïn mit Kali (J., H.). — *Darstellung.* Man schmilzt Leucotin mit Kali in einer Retorte. Ein Theil des Hydrocotons destillirt über, der Rest scheidet sich ab beim Lösen der Schmelze in Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 243°. Dampfdichte = 11,2 (ber. = 11,2). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; fast unlöslich in Kalilauge. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Dinitrocoton $C_{18}H_{20}(NO_2)_2O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrocoton mit conc. Salpetersäure (J., H.). — Kupferfarbene, metallglänzende Blättchen. Löst sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, conc. Salz- und Salpetersäure. Explodirt beim Erhitzen.

5. **Oxyleucotin** $C_{34}H_{32}O_{12}$. *Darstellung.* Begleitet das Paracotoïn. Wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich als Paracotoïnsäure auf, während Oxyleucotin zurück bleibt (J., H., *A.* 199, 48). — Grofse Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 133,5°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkolol oder Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure entsteht eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz. Nicht flüchtig. Inaktiv. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird Protokatechusäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd, Ameisensäure, Benzoësäure und Cotogenin.

$$C_{34}H_{32}O_{12} + 4H_2O = \underset{\text{Hydrocoton}}{C_{18}H_{24}O_6} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Protokatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2CH_2O_2}.$$

$$C_{34}H_{32}O_{12} + 3H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + \underset{\text{Cotogenin.}}{C_{14}H_{14}O_5} + 2CO_2.$$

Dibromoxyleucotin $C_{34}H_{30}Br_2O_{12}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Oxyleucotin in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, etwas besser in kochendem Eisessig; sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Tetrabromoxyleucotin $C_{34}H_{28}Br_4O_{12}$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Oxyleucotin in der Wärme (J., H.). — Gleicht dem Dibromoxyleucotin. Schmelzp.: 159°.

6. **Dibenzoylhydrocoton** $C_{32}H_{32}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich im Rohleucotin. — *Darstellung.* Durch Eisessig wird das Leucotin weggeschafft und das Ungelöste aus Eisessig umkrystallisirt (J., H., *A.* 199, 53). — Wetzsteinförmig gekrümmte Prismen. Schmelzp.: 113°. Destillirt nahezu unverändert. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aether und Aceton, fast gar nicht in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure entsteht ein blaugrünes Harz und eine blaugrüne Lösung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure, Hydrocoton und Protokatechusäure. $C_{32}H_{32}O_8 + 2H_2O = C_{18}H_{24}O_6$ (Hydrocoton) $+ 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten.

Dibromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{30}Br_2O_8$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Dibenzoylhydrocoton in der Kälte (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton oder Aether, schwer in der Kälte; mäfsig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig.

Tetrabromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{28}Br_4O_8$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Dibenzoylhydrocoton in der Wärme (J., H.). — Grofse oktaëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

7. **Hydrocotoïn** $C_{15}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Bleibt in der harzigen Mutterlauge von der Darstellung des Oxyleucotins, Dibenzoylhydrocoton u. s. w. Wird der harzigen Masse durch verdünnte Natronlauge entzogen. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünndem Alkohol um. — Blassgelbe, grofse Prismen oder lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und besonders in Aceton und $CHCl_3$. Löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in concentrirter. Krystallisirt unverändert aus der Lösung in heifsem Ammoniak aus. Löst sich in warmer, concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Inaktiv. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Bleizucker erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure, neben wenig Hydrocoton, gebildet. Auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° entsteht Benzoësäure und zugleich Methylchlorid (?).

Acetylhydrocotoïn $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Aus Hydrocotoïn und Essigsäureanhydrid bei 150° (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig in Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Bromhydrocotoïn $C_{15}H_{13}BrO_4$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in der Kälte (J., H.). — Blassgelbe Nadeln und körnige, monokline Krystalle. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Acetylbromhydrocotoïn $C_{17}H_{15}BrO_5 = C_{15}H_{12}Br(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Acetylhydrocotoïn mit Brom (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroïn. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Dibromhydrocotoïn $C_{15}H_{12}Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in gelinder Wärme (J., H.). — Schwefelgelbe, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Eisessig und in heifsem Alkohol, wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

31. Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$. *Vorkommen.* In den Cubeben (den nicht völlig reifen Früchten von Piper cubeba) (CAPITAINE, SOUBEIRAN, *A.* 31, 190; SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Die Cubeben werden durch Destillation mit Wasser vom ätherischen Oele befreit, dann getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird abdestillirt, der Rückstand stehen gelassen, bis er krystallinisch wird, dann abgetropft und wiederholt aus Alkohol (spec. Gew. = 0,90) umkrystallisirt (STEER, *A.* 36, 331). — Die mit $^1/_6$ Aetzkalk gemischten Cubeben werden mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit verdünntem Kali gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt (SCHUCK, *J.* 1852, 670). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 125° (WEIDEL, *J.* 1877, 931). Nicht flüchtig, geschmacklos. Kaum löslich in Wasser. Bei 12° lösen 100 Thle. absoluter Alkohol 1,31 Thle. und Alkohol von 82° 0,7 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 3,75 Thle. Cubebin (C., S.). Löslich in $CHCl_3$

und Benzol; löslich in Vitriolöl mit purpurvioletter Farbe. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure und Pikrinsäure oxydirt. Liefert beim Schmelzen mit Kali CO_2, Essigsäure und Protokatechusäure (W.). Durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung des Cubebins entsteht ein krystallinisches Produkt $C_{10}H_7Br_3O_3$.

Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung (Weidel). — Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe. Liefert mit Sn und HCl ein braunes, schmieriges Produkt.

Cubebensäure. *Vorkommen.* In den Cubeben (Bernatzik, *J.* 1864, 411). — *Darstellung.* Das vom flüchtigen Oele befreite ätherische Extrakt der Cubeben wird in verdünntem Weingeist, unter Zusatz von etwas Kali, gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt und durch H_2SO_4 zerlegt. — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Nach Schulze (*J.* 1873, 863) kann das Natriumsalz in Krystallen erhalten werden. Er giebt der Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_7.H_2O$. Nach Schmidt (*J.* 1870, 881) ist Cubebensäure $C_{13}H_{14}O_7$ zweibasisch.

32. Cynanchol — s. S. 1051.

33. Bestandtheile der **Ditarinde** (von Echites scholaris *L.*) (Jobst, Hesse, *A.* 178, 58).

1. **Echikautschin** $C_{25}H_{40}O_2$. *Darstellung.* Die Ditarinde wird mit Ligroïn ausgezogen, das Ligroïn abdestillirt und der Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, bis aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten keine Krystalle sich mehr abscheiden. Das ungelöste Echikautschin wäscht man mit kaltem Ligroïn. — Bernsteingelbe, zähe Masse. Wird unter 0° spröde. Spurenweise löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Ligroïn und Benzol. Unlöslich in Kalilauge; wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

2. **Echicerin** $C_{30}H_{48}O_2$. *Darstellung.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, welche bei der Darstellung des Echikautschins gewonnen wird, gemischt mit Echitin aus. Durch wenig Ligroïn wird dem Gemische vorzugsweise Echicerin entzogen. Man krystallisirt dasselbe wiederholt aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Aeufserst leicht löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; löslich bei 15° in 1990 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +63,75°$. Wird weder von alkoholischem noch schmelzendem Kali angegriffen. Brom wirkt substituirend. Natrium, in die warme Lösung von Echicerin in Ligroïn eingetragen, erzeugt allmählich Echicerinsäure.

Aus der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (Galactodendron americanum *Kth.*, Palode vaca) isolirte Heintz (*P.* 65, 240) ein Harz, das die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des Echicerins besitzt. — Für ein Harz aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden Tabernaemontana utilis fand Heintz genau dieselbe Formel wie für das Echicerin und auch ganz dessen Eigenschaften.

Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Chloroformlösung von Brom in eine Lösung von Echicerin in $CHCl_3$ (J., H.). — Scheidet sich aus kochendem Alkohol in mattweifsen Kügelchen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$. *Darstellung.* Man lässt eine Lösung von Echicerin in Ligroïn längere Zeit bei 60° mit Natrium stehen (J., H.). — Amorph, geruchlos. Leicht löslich in Kalilauge, quillt in Ammoniak auf und löst sich allmählich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Niederschlag.

3. **Echitin** $C_{32}H_{52}O_2$. *Darstellung.* Siehe Echicerin. Man löst das rohe Echitin in kochendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt zunächst Echitin und erst später das noch beigemengte Echicerin (J., H.). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in Aether, Aceton und Ligroïn; sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 15° in 1430 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 72,72°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechitin $C_{32}H_{51}BrO_2$. Scheidet sich aus heifsem Alkohol in gallertartigen, kugeligen Massen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. **Echiteïn** $C_{42}H_{70}O_2$. *Darstellung.* Bleibt zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Echicerins und scheidet sich theilweise auch mit diesem aus. Durch Lösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten werden erst schwere, warzenförmige Krystalle von Echicerin und Echitin und dann leichte Nadeln von Echiteïn erhalten. Man kann diese Krystalle durch Schlämmen trennen. Man wäscht sie mit wenig Ligroïn und krystallisirt sie aus Alkohol um (J., H.). — Nadeln oder Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn und Aceton. Löslich bei 15° in 960 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether

und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +88°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechiteïn $C_{42}H_{67}Br_8O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Echiteïn. — Scheidet sich aus kochendem Alkohol als Gallerte ab und ist getrocknet ein gelbes Pulver. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

5. **Echiretin** $C_{35}H_{56}O_2$. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Echiteïns u. s. w. und scheidet sich, beim Verdampfen derselben, ölig ab. Man löst es in Aceton und lässt die Lösung an der Luft stehen und filtrirt, sobald sich, aufser dem Oele, Krystalle (Echiteïn) abzuscheiden beginnen (J., H.). — Trocknet zu einer amorphen Masse ein. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, kochendem Aceton und heifsem Alkohol. Rechtsdrehend; in Aether gelöst und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +54,82°$.

Aus der Milch des Kuhbaumes isolirte HEINTZ (s. S. 1847) ein Harz, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die gleichen Eigenschaften wie Echiretin besafs.

34. Elaterin $C_{20}H_{28}O_5$. *Vorkommen.* In den Früchten von Ecbalium Elaterium *Rich.* (PARIS; MORRUS, *A.* 2, 366). — *Darstellung.* Elaterin (Elaterium nigrum, der ausgepresste und eingedickte Saft der Früchte) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung — um Harze zu entfernen — mit Ligroïn geschüttelt und dann verdampft (POWER, *J.* 1875, 829). — Sechsseitige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200° (ZWENGER, *A.* 43, 360). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird nicht gefällt durch Metallsalze. Versetzt man die Lösung einiger Elaterinkrystalle in 1—2 Tropfen flüssiger Carbolsäure mit 2—3 Tropfen Vitriolöl, so entsteht eine intensiv karminrothe Färbung, die sich in Orange und nach einiger Zeit in Scharlach verwandelt (LINDO, *Fr.* 17, 500).

35. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$. *Vorkommen.* Im Tausendgüldenkraut (Erythrea centaurium) (MÉHU, *Z.* 1866, 336) und in Er. chilensis (MÉHU, *J.* 1870, 877). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung zum Syrup verdunstet und dieser mit dem 4—5-fachen Gewicht an Alkohol behandelt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 4 Vol. Aether. Die aus dem Aether ausgeschiedenen Krystalle, löst man in 40 Thln. siedenden Wassers und krystallisirt sie noch einmal aus Aether um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 136°. Nicht flüchtig. Inaktiv; geruch- und geschmacklos. In säurehaltigem Wasser leichter löslich als in reinem. Löslich in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 Thln. Alkohol (von 86%) bei 15°; in 245 Thln. Aether, in 13 Thln. $CHCl_3$; leicht löslich in Benzol und CS_2. Färbt sich am Sonnenlichte bald roth; durch Schmelzen oder Umkrystallisiren verschwindet die Rothfärbung. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

36. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im Euphorbiumharz (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809). — *Darstellung.* Gröblich gepulvertes Euphorbium wird in der Kälte mit Ligroïn behandelt, die Lösung an der Luft verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle in heifsem Alkohol gelöst. Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen und das später auskrystallisirte Euphorbon zweimal aus Aceton umkrystallisirt (HESSE, *A.* 192, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 113—114° (H.). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Fast unlöslich in Wasser; löst sich bei 17,5° in 59 Thln. Alkohol von 87% (F.). Nicht flüchtig. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +18,8°$ (H.). Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Brom wirkt heftig ein.

37. Excretin $C_{20}H_{36}O$. *Vorkommen.* In den Fäces der Menschen (und Thiere) (MARCET, *J.* 1854, 713). — *Darstellung.* Je 214 g der frischen Exkremente werden mit 350 ccm und dann nochmals mit 175 ccm Alkohol (von 90%) ausgekocht und die alkoholischen Lösungen nach 8-tägigem Stehen abfiltrirt. Der Niederschlag besteht aus Excretin und einem Salze $Mg.C_{56}H_{113}NO_{11}$. Zum Filtrate giebt man 20 ccm Kalkmilch (1,5 g CaO enthaltend) und 500 ccm Wasser und filtrirt nach 24 Stunden das gefällte Excretin ab. Je 35 g des trocknen Kalkniederschlages werden zweimal mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol (90%) und 75 ccm Aether ausgekocht, die Lösung 8 Tage lang bei 0° stehen gelassen und dann das Excretin wiederholt aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (HINTERBERGER, *A.* 166, 213). Ausbeute: 0,016% vom Gewicht der Fäces. — Gelbe, halbkugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dibromexcretin $C_{20}H_{34}Br_2O$. *Darstellung.* Man übergiefst Excretin mit Brom (HINTERBERGER). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in alkoholhaltigem Aether. Schmilzt im Wasserbade.

38. Bestandtheile der **Galgantwurzel**. 1. **Kämpferid** $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Neben Galangin und Alpinin in der Galgantwurzel, Radix Galangae (von Alpinia offici-

narum *Fl.*) (China) (JAHNS, *B.* 14, 2385). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 90 $^0/_0$) ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab und giebt zum Rückstand etwas Wasser. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit $CHCl_3$, presst, wäscht sie mit 50-procentigem Weingeist, presst sie wieder ab und trocknet. Man krystallisirt sie nun zweimal aus Alkohol (von 90 $^0/_0$) um und löst sie dann in 30—40 Thln. heifsem Weingeist (von 75 $^0/_0$). Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid; das Filtrat, mit $^1/_5$ des Gewichts heifsen Wassers versetzt, giebt eine Ausscheidung von Galangin und Alpinin; gelöst bleibt nur noch Galangin. Das Kämpferid wird wiederholt aus Alkohol (von 90 $^0/_0$) umkrystallisirt und von einem hoch schmelzenden Körper, durch Lösen in möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol, befreit. Galangin und Alpinin werden durch fraktionnirtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol geschieden. — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig löslich in siedendem Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol (von 90$^0/_0$), leichter in siedendem. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, wenig in Soda. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Stehen eine blaue Fluorescenz annimmt. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in roth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht eine purpurrothe Säure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 120° wird eine Sulfonsäure gebildet, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser aber wenig in verdünnter Schwefelsäure löst. Kämpferid verbindet sich mit Basen. — $(C_{16}H_{12}O_6)_2.Ca(OH)_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit NH_3 und $CaCl_2$ erhalten. — $C_{16}H_{12}O_6.Ba(OH)_2$ (bei 120°). Orangegelber, bald braun werdender Niederschlag. — $Pb.C_{16}H_{10}O_6$ (bei 120°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit alkoholischem Bleiacetat.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Kämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JAHNS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Kämpferid mit Benzoësäureanhydrid (JAHNS). — Gelbliche Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Zutröpfeln von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Kämpferid in Eisessig (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Schwer löslich in Weingeist.

2. **Galangin** $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe Kämpferid. Man trennt das Galangin vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in welchem Alpinin leichter löslich ist (JAHNS, *B.* 14, 2807). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, schmalen, sechsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung, mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, in flachen Säulen, die an der Luft bald verwittern. Krystallisirt aus Weingeist (von 60—80 $^0/_0$) mit H_2O, in gelblichweifsen Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in siedendem Chloroform, schwer in Benzol. 1 Thl. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ löst sich in 68 Thln. kaltem Alkohol (von 90 $^0/_0$) und in 34 Thln. absolutem Alkohol. Gleicht dem Kämpferid. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Mafse auch in Soda. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid. Löst sich in Vitriolöl und in rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam, in alkalischer Lösung, einen amorphen, rothen Farbstoff, der aus der Lösung durch Säuren gefällt wird. Beim Kochen von Galangin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) und ebenso beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Oxalsäure. Verbindet sich mit Basen. — $Pb.C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Galangin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (J.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge; leicht löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Kalilauge verseift.

Dibromgalangin $C_{15}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in

eine eisessigsaure Lösung von (2 Thln.) Galangin (*J.*). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

3. **Alpinin** $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe Kämpferid. Wird vom beigemengten Galangin durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol (von 70—80%) getrennt (JAHNS, *B.* 14, 2810). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 172—174°. Wird bei 130—140° wasserfrei. Gleicht sehr dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen Schwefelsäure wie dieses.

39. Gardenin $C_{14}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Im Dekamali- (Decamalee-) Gummi, der harzigen Aussonderung der Gardenia lucida *Roxb.* (STENHOUSE, GROVES, *A.* 200, 311; vrgl. STENHOUSE, *A.* 98, 316). — *Darstellung.* 8 Thle. des Gummis werden mit 15 Thln. und dann noch dreimal mit je 10 Thln. Alkohol ausgekocht. Der dritte und vierte Auszug scheiden schon beim Erkalten, die beiden ersten Auszüge erst nach 2—3 Wochen, Gardenin ab. Dasselbe wird zweimal mit je 5 Thln. Weingeist angerührt, abgepresst und mit 8 Thln. verdünntem Ammoniak (2% Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. = 0,88 enthaltend) gekocht. Das nunmehr abfiltrirte Gardenin wird erst aus Benzol (12 Thln.) und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das aus den Mutterlaugen gewonnene, stark fetthaltige Gardenin wird in dem 6-fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst, die Lösung, nach dem Erkalten, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit kochendem Ligroïn gewaschen und nach einander aus Benzol (12 Thle.) und Alkohol (60 Thle.) umkrystallisirt. — Glänzende, tiefgelbe Krystalle. Schmelzp.: 163—164°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Unlöslich in Alkalien, löslich in heifser Salzsäure. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Gardeniasäure.

Gardeniasäure $C_{14}H_{10}O_6$ (?). *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. feinvertheiltes Gardenin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), lässt 10 Minuten in kaltem Wasser stehen, filtrirt dann die gebildete Säure ab, wäscht sie mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Chloroform um (STENHOUSE, GROVES). — Tief carmoisinrothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; leicht löslich in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe. Wird von Salpetersäure leicht oxydirt. SO_2 reducirt zu Hydrogardeniasäure.

Acetylgardeniasäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Gardeniasäure 2 Stunden lang mit 20 Thln. Eisessig und krystallisirt die gebildete Verbindung aus 32 Thln. Eisessig um (ST., G.). — Hellorangerothe, lange, dünne Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 244°. Unlöslich in Ligroïn, CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in verdünnter Sodalösung mit Purpurfarbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Hydrogardeniasäure $C_{14}H_{14}O_6$. *Darstellung.* Man lässt frisch gefällte Gardeniasäure 24 Stunden lang mit einer concentrirten wässrigen Lösung von SO_2 stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ST., G.). — Glänzende, platte, dem Jodblei ähnelnde Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol, Weingeist oder Eisessig. Löslich in verdünnter Sodalösung mit blass orangerother Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Geht bei vorsichtiger Oxydation wieder in Gardeniasäure über.

40. Gentisin (Gentianin) $C_{14}H_{10}O_5 = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_2(CH_3)\langle{}^{O}_{O}$. *Vorkommen.* In der Enzianwurzel (von Gentiana lutea) (TROMMSDORFF, *A.* 21, 134; LECONTE, *A.* 25, 202; BAUMERT, *A.* 62, 106). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wird einige Tage lang mit kaltem Wasser behandelt, dann abgepresst, getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wird bis zum Syrup verdampft, hierauf mit Wasser vermischt und der Niederschlag, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt (BAUMERT). Zur Reinigung kocht man das Gentisin mit viel Alkohol (von 94%) auf, setzt Kalilauge bis zur Lösung hinzu, filtrirt und fügt zum Filtrat etwas Essigsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 63). — Lange, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Fängt bei 200° an sich zu bräunen; sublimirt bei 300—400° unter beträchtlicher Zersetzung. Löslich in 3630 Thln. Wasser von 16° (B.). 100 Thle. Alkohol (von 40°) lösen in der Kälte 0,22 Thle., bei Siedehitze 1,6 Thle.; 100 Thle. Aether lösen $^1/_{20}$ Thl. (L.). Leicht löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Schmeckt nicht bitter. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Wird von Natriumamalgam in einen Körper $C_{13}H_{10}O_4$ übergeführt. Beim Erhitzen von Gentisin im Salzsäurestrome entweicht Methylchlorid (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 348). Reducirt Silberlösung. Verbindet sich mit Basen; die Salze werden zum Theil schon durch CO_2 zerlegt.

Salze: BAUMERT; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 73. — $Na.C_{14}H_9O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst Gentisin in Alkohol und Natron und fällt mit Aether (H., H.). — Seide-

glänzende, goldgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Na_2O.3C_{14}H_{10}O_5$ und $2Na_2O.7C_{14}H_{10}O_5$ wurden von BAUMERT in Nadeln erhalten, durch Kochen von Gentisin mit Soda und Alkohol. — $K.C_{14}H_9O_5 + H_2O$. Gleicht dem Natriumsalz (H., H.). BAUMERT beschreibt die Salze: $K.C_{14}H_9O_5.C_{14}H_{10}O_5 + 2H_2O$ — goldgelbe Nadeln, und $K_2O.5C_{14}H_{10}O_5 + 16H_2O$ — goldgelbe Nadeln. — $Ba.C_{14}H_8O_5 + H_2O$. Orangefarbener, flockiger Niederschlag; zieht an der Luft begierig CO_2 an (B.). — $Pb.C_{14}H_8O_5.Pb(OH)_2$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_7 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gentisin mit Acetylchlorid (H., H., *A.* 175, 74). — Haarfeine Krystallfäden (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—196,5°.

Dinitrogentisin $C_{14}H_8N_2O_9 + H_2O = C_{14}H_8(NO_2)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Gentisin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (BAUMERT). — Grünes Pulver.

Trinitrogentisin $C_{14}H_7N_3O_{11} = C_{14}H_7(NO_2)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Gentisin in Salpetersäure (BAUMERT). — Hellgelb.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man behandelt Gentisin mit Natriumamalgam, bis die anfangs tiefgrüne Lösung braun geworden ist, und fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). — Kirschrother, amorpher Niederschlag; löst sich in NH_3 mit rother Farbe.

41. Glycyphyllin $C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O$ und $3H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Smilax glycyphylla (Australien) (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 237). — *Darstellung.* Das eingedickte, wässrige Extrakt der Blätter wird mit Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die aus der ätherischen Lösung sich abscheidenden Krystalle werden durch Lösen in Wasser und Fällen mit Bleizucker gereinigt. — Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Kali Glycyphyllsäure $C_9H_{10}O_3$.

42. Hartin $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (SCHRÖTER, *Berz. Jahresb.* 24, 588). Wird aus der Braunkohle durch Aether ausgezogen. — Glänzende Krystallflitter. Spec. Gew. = 1,120. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Schwer löslich in siedendem, absoluten Alkohol, etwas mehr in Aether, leichter in Petroleum.

43. Helenin C_6H_8O. *Vorkommen.* In der Wurzel von Inula Helenium (GERHARDT, *A.* 34, 192; 52, 389). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel mit heißem Alkohol aus und krystallisirt das ausgeschiedene Helenin wiederholt aus absolutem Alkohol um (KALLEN, *B.* 6, 1507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

44. Heraclin $C_{22}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Samen von Heracleum giganteum (GUTZEIT, *J.* 1879, 905). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte allmählich gelb werden. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether; in 1200 Thln. kaltem und 400 Thln. siedendem CS_2; in 700 Thln. kaltem und 60 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Indifferent.

45. Hopfenbitter $C_{16}H_{26}O_4$ (?). *Vorkommen.* Im Hopfen (den Früchten von Humulus lupulus *L.*) (LERMER, *J.* 1863, 598). — *Darstellung.* Frischer Hopfen wird mit dem vierfachen Gewicht Aether erschöpft, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol (von 90%) behandelt und die alkoholische Lösung verdunstet. Den Rückstand löst man in Aether, schüttelt die Lösung erst mit starker Kalilauge und dann mit Wasser. Das Hopfenbitter geht in die wässrige Lösung über und wird daraus durch $CuSO_4$ gefällt. Den Kupferniederschlag zerlegt man unter Aether mit H_2S, verdunstet die Lösung im Kohlensäurestrome und presst das ausgeschiedene Hopfenbitter ab. Die anhaftende Mutterlauge wird durch Nitrobenzol entfernt. — Weiße Krystalle, die an der Luft gelb und weich werden; beim Umkrystallisiren aus Aether bilden sich wieder große, rhombische Prismen unter einer Decke amorphen Hopfenbitters. Unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, $CHCl_3$. Die Lösung in verdünntem Alkohol schmeckt rein bitter. — $Cu(C_{16}H_{25}O_4)_2$.

46. Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$ — s. S. 1275.

47. Ilixanthin $C_{17}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Ilex aquifolium (MOLDENHAUER, *A.* 102, 346). — *Darstellung.* Die im August gesammelten Blätter werden mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und das nach einigen Tagen ausgeschiedene Ilixanthin, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt. Das in den Mutterlaugen enthaltene Ilixanthin gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem; löslich in

Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine chlorophyllgrüne Färbung. Wird durch Bleisalze gelb gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Färbt ähnlich wie Quercitrin.

In den Blättern von Ilex aquifolium fand MOLDENHAUER aufserdem

Ilexsäure und Ilicin. Die Ilexsäure ist, an Kalk gebunden, in den Blättern enthalten. Ihr Calciumsalz bildet mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Es wird durch Bleisalze gefällt. — Das Ilicin kann aus der Lösung durch Bleiessig gefällt werden; es schmeckt bitter.

Buchweizengelb $C_{15}H_{20}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern des Buchweizens (Polygonum fagopyrum) (SCHUNCK, *J.* 1859, 527). — *Darstellung.* Man kocht die Blätter mit Wasser, giebt zum Decokt etwas Bleizucker, kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Essigsäure. Die sich ausscheidenden Nadeln krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. — Ausbeute: 0,1% (SCHUNCK, *J.* 1857, 489). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Alkalien und Erden. Giebt mit Eisenchlorid eine olivenbraune Färbung und mit Bleizucker einen chromgelben Niederschlag. Liefert beim Kochen mit HNO_3 Oxalsäure. — $Pb.C_{15}H_{18}O_{10}$.

Buchweizengelb hat dieselbe Zusammensetzung wie Ilixanthin und ist vielleicht mit diesem identisch.

48. Iriscampher $C_8H_{16}O_2$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Iris florentina (DUMAS, *A.* 15, 158). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. — Perlmutterglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

49. Iuglon (Nucin) $C_{18}H_{12}O_5$. *Vorkommen.* In den grünen Wallnussschalen (Iuglans regia) (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1858, 533; REISCHAUER, *B.* 10, 1544). — *Darstellung.* Der ätherische Auszug der frischen Schalen wird mit völlig neutralem Kupferacetat bis zum Eintritt einer blutrothen Färbung versetzt, die ätherische Schicht filtrirt und zum Filtrat HNO_3 zugesetzt, bis die rothe Farbe ins Blaugrüne umgewandelt ist. Dann wird die ätherische Lösung über H_2SO_4 verdunstet. — Gelbe Nadeln. Sublimirt bei 90° in Nadeln und Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien roth gefärbt und löst sich in denselben (REISCHAUER, VOGEL, *J.* 1856, 693). Es entsteht hierbei Regiansäure $C_8H_8O_7$, die ein amorphes, schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver bildet (PHIPSON, *J.* 1871, 813). Ihr Calciumsalz ist fleischfarben, das Bleisalz $PbO.C_8H_6O_7$ braun. — $CuO.C_{18}H_{12}O_5$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Iuglonlösung mit Kupferacetat in bronzefarbenen, metallglänzenden, kleinen Krystallen erhalten (R.).

50. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_8$. *Vorkommen.* In der Iva, dem vor der Blüthe gesammelten Kraut (ohne Wurzeln) der Achillea moschata (PLANTA, *A.* 155, 150). — *Darstellung.* Das durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oele befreite Kraut wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Dem Rückstande entzieht man durch verdünnte Essigsäure Achillein und Moschatin. — Dunkelgelbe, terpentinartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt äufserst bitter.

51. Karakin. *Vorkommen.* In den Kernen der Beeren des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata) (SKEY, *J.* 1873, 860). — *Darstellung.* Die zerquetschten Kerne werden mit kaltem Wasser erschöpft, die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert und, nach dem Filtriren, mit Thierkohle behandelt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alkohol das Karakin aus. — Weifs, perlglänzend. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht durch Gerbsäure gefällt.

52. Kawaïn. *Vorkommen.* Findet sich, neben Methysticin, in der Kawawurzel (von Piper methysticum (O. RORKE, *J.* 1860, 551; NÖLTING, KOPP, *J.* 1874, 912). — Krystallisirt. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure.

Methysticin. *Darstellung.* Wird der Kawawurzel durch Alkohol (von 80%) entzogen (GOBLEY, *J.* 1850, 550). — Seideartige, kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 130°. Geschmacklos. — Ein in der Kawawurzel, neben Kawaïn, enthaltener, stickstofffreier, neutraler Körper (O. RORKE's Methysticin ?) giebt bei der Oxydation Benzoësäure (NÖLTING, KOPP).

53. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$. *Vorkommen.* Im Kosso (Kusso, die weiblichen, getrockneten Blüthenrispen von Brayera anthelminthica *Kunth*, = Hagenia Abyssinica *Willd.*) (FLÜCKIGER, BURI, *J.* 1874, 900; vrgl. PAVESI, *J.* 1859, 585; BEDALL, *J.* 1859, 586; 1862, 513). — Schwefelgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 142°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet. Verdünnte Schwefel-

säure wirkt nicht ein; mit concentrirter Säure entstehen rothe, amorphe Körper $C_{22}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$. Natriumamalgam erzeugt ein flüchtiges Oel $C_{23}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz $(C_5H_5O_2)_x$, von der Farbe des Goldschwefels. Beim Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Buttersäure und Oxalsäure gebildet. — Scheint der wirksame Bestandtheil des als Bandwurmmittel benutzten Kosso's zu sein.

Acetylkosin $C_{43}H_{50}O_{16} = C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Darstellung.* Aus Kosin und Essigsäureanhydrid (F., B,).

54. Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* Im (deutschen) Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsafte aus den Stengeln von Lactuca virosa) (THIEME, LUDWIG, *J.* 1847/48, 824; HESSE, *Neues Handw. d. Chem.* 4, 8). — *Darstellung.* Man extrahirt deutsches Lactucarium mit Ligroïn, verdunstet den Auszug und entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol das Lactucerin (HESSE). — Mikroskopische Nadeln. Sintert gegen 195° zusammen und schmilzt bei 210°. Leicht löslich in heifsem Ligroin, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Indifferent; geruch- und geschmacklos. Rechtsdrehend, für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 2$, $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = + 49,1°$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Lactycerylalkohol.

Lactycerylalkohol $C_{18}H_{30}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Lactucerin mit Kali (HESSE). $C_{20}H_{32}O_2 + H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{18}H_{30}O$. — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Wird bei längerem Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Lactucerin zurück verwandelt (?).

Lactucon $C_{15}H_{24}O$ (?). Ist von LENOIR (*A.* 60, 83) aus deutschem Lactucarium, durch Auskochen mit Alkohol, isolirt worden. — Feine Prismen. Schmelzp.: 150—200°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt, im Kohlensäurestrome, gröfstentheils unzersetzt. Krystallisirt am besten aus Petroleum (das Lactucerin scheidet sich aus Ligroïn in hyalinen Massen ab). Indifferent.

Gallactucon $C_{14}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im französischen Lactucarium aus Lactuca altissima (FRANCHIMONT, *B.* 12, 10). — *Darstellung.* Französisches Lactucarium wird nach einander mit Wasser, verdünntem Alkohol und Alkohol von 90% ausgezogen. In den Letzteren geht das Lactucerin über und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (FRANCHIMONT). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 296°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ligroïn. Schmelzp.: 296° (F.). Lässt sich im Kohlensäurestrome gröfstentheils unzersezt sublimiren. Geschmacklos; nicht giftig. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 200° nicht ein. Liefert beim Behandeln mit P_2S_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Lactucin. *Vorkommen.* Im Lactucarium von Lactuca sativa (AUBERGIER, *Berz. Jahresb.* 24, 522) und besonders von L. altissima (AUBERGIER, *A.* 44, 299; vrgl. WALZ, *A.* 32, 85). — *Darstellung.* Man rührt Lactucarium mit $1^1/_2$ Thln. heifsen Wassers an, filtrirt nach 4 Tagen ab, behandelt den Rückstand nochmals mit kaltem Wasser und kocht ihn dann fünfmal mit erneuten Wassermengen aus. Die wässrigen Auszüge werden auf die Hälfte des Volumens verdampft, die beim Stehen sich ausscheidende terpentinartige Masse in heifsem Wasser gelöst und heifs mit Bleiessig gefällt. Man entbleit das Filtrat mit H_2S, dampft ein und reinigt das ausgeschiedene Lactucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1862, 493). — Perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (KROMAYER, *J.* 1861, 744). Schmeckt rein bitter. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Wasser. Nicht flüchtig.

55. Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$. *Vorkommen,* In der Wurzel von Laserpitium latifolium (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* Die trockene Wurzel wird zweimal mit dem doppelten Gewicht Alkohol (von 80%) bei 60° ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und vom Rückstand die harzige, obere Schicht abgegossen. Dieselbe scheidet nach mehrtägigem Stehen Laserpitin ab, das man mit schwachem Weingeist wäscht, dann in Alkohol löst und mit alkoholischem Bleiacetat fällt. Es werden hierdurch harzige Beimengungen entfernt. — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 114°. Geruch- und geschmacklos. 1 Thl. Laserpitin löst sich bei 17,5° in 3,59 Thln. Aether; in 8,99 Thln. absolutem Alkohol; in 12,34 Thln. CS_2; in 21,73 Thln. Alkohol (von 85°); sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Sublimirt unzersetzt. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Laserol und Angelikasäure. $C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2$.

Laserol $C_{14}H_{22}O_4$. Bräunliche, harzige Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

56. Laurin (Lorbeercampher) $C_{22}H_{30}O_3$. *Vorkommen.* In den Loorbeeren (BONASTRE,

Berz. Jahresb. 5, 263; DELFFS, *A.* 88, 354). MARSSON (*A.* 41, 329) fand kein Laurin in den Loorbeeren, und ist daher das Vorkommen desselben vielleicht vom Alter u. s. w. der Loorbeeren abhängig. — *Darstellung.* Die entschälten und zerstoßenen Loorbeeren werden zwei- bis dreimal mit Alkohol (von 85—90%) ausgekocht und die Auszüge heiß filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Laurostearin aus, und das Filtrat von diesem giebt bei freiwilligem Verdunsten Laurin, das man abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt (DELFFS). — Prismatische Krystalle. Geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist Indifferent.

57. Ligustron. *Vorkommen.* In der Rinde von Ligustrum vulgare (REINSCH, *J.* 1847/48, 787). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit heißem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat, nach dem Behandeln mit H_2S, zum Syrup verdunstet. Durch Kohle entzieht man dem Syrup Ligustopikrin und dann durch Aether Ligustron (KROMAYER, *Gm.* 7, 1095). — Nadeln. Schmilzt etwas über 100° und destillirt bei 260—280°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

58. Limonin $C_{22}H_{26}O_7$. *Vorkommen.* In den Apfelsinen- und Citronenkernen (BERNAYS, *A.* 40, 317; SCHMIDT, *A.* 51, 338). — *Darstellung.* Die zerschlagenen Kerne werden mit kaltem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 275° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685). Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kalilauge und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Schmeckt bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Pikrinsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerlegt nicht $BaCO_3$ (SCHM.), bildet aber mit Aetzbaryt eine Verbindung, welche nicht durch CO_2 zerlegt wird (P., O.).

59. Linin. *Vorkommen.* In Linum catharticum (SCHRÖDER, *J.* 1860, 546; vrgl. PAGENSTECHER, *Berz. Jahresb.* 21, 389; 23, 504; 24, 528). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit verdünnter Kalkmilch digerirt, die Lösung mit HCl gefällt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Seideglänzende Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigsäure und $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter.

60. Lycostearon $C_{15}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lycopodienbitter und Lycoresin, in Lycopodium Chamaecyparissus (KAMP, *A.* 100, 300). — *Darstellung.* Das Kraut wird mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol verdunstet, die ausgeschiedene Masse erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und hierauf wiederholt in kochendem Alkohol gelöst. — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei 75—76° zu schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycoresin $C_9H_{16}O$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Lycostearons. — Mikroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Aeußerst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kalten Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Wird von CrO_3 sofort oxydirt.

Lycopodienbitter. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt äußerst bitter. Färbt sich mit Jodtinktur ponceauroth; in concentrirten Lösungen entsteht ein bräunlichrother, flockiger Niederschlag. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist daher wahrscheinlich ein Glukosid.

61. Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen von Garcinia mangostana (Ostindien) (SCHMID, *A.* 93, 83). — *Darstellung.* Die Fruchtschalen werden erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich, beim Stehen, Mangostin ab, das man in heißem Alkohol löst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Dann scheidet sich zunächst ein Harz und später Mangostin ab. — Dünne, goldgelbe Blättchen. Geschmacklos. Schmelzp,: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrünschwarze Färbung. Löslich in Alkalien. Reducirt die Lösungen edler Metalle. Wird von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Wird nur durch Bleiessig gefällt; versetzt man eine alkoholische Mangostinlösung mit alkoholischem Bleiacetat und etwas NH_3, so entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag $5PbO.4C_{20}H_{22}O_5 + H_2O$, der sich nicht in Wasser, aber etwas in Alkohol löst.

62. Marrubiin. *Vorkommen.* In Marrubium vulgare (KROMAYER, *J.* 1861, 747). —

Darstellung. Man erschöpft das Kraut dreimal mit heißem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die alkoholische Lösung, nach Zusatz von viel NaCl, mit $^1/_3$ Volumen Aether, der bei freiwilligem Verdunsten das Marrubiin hinterlässt (HARMS, *J.* 1863, 593). — Große Tafeln (aus Aether), Nadeln (aus Alkohol). Scheidet sich aus heißen Lösungen zum Theil amorph ab; durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösungen geht das amorphe Marrubiin aber wieder in den krystallinischen Zustand über. Schmelzp.: 160° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heißem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird von Metallsalzen nicht gefällt.

63. Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$. *Vorkommen.* Im weißen Perubalsam (STENHOUSE, *A.* 77, 306). — *Darstellung.* Man digerirt den Balsam mit Alkohol, lässt die alkoholische Lösung 12 Stunden stehen und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Lange, breite, dünne, rhombische Prismen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Sublimirt unter starker Zersetzung und Bildung von Essigsäure und Harz. Sehr beständig; wird von Säuren und Alkalien wenig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure erzeugt allmählich Oxalsäure.

64. Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Gummi des Olivenbaumes (PELLETIER, *A.* 6, 31; SOBRERO, *A.* 54, 67). — *Darstellung.* Man erschöpft das Gummi mit Aether und entzieht dem Rückstande das Olivil durch kochenden Alkohol. — Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei; aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Verliert im Vacuum $^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp.: 118—120°; die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei 70°; krystallisirt man sie aber aus Alkohol um, so nimmt sie wieder den Schmelzpunkt 118—120° an (S.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, leicht in Alkalien. Liefert bei der Destillation ein Oel (Pyrolivilsäure), identisch mit Nelkensäure (?). Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt sehr leicht Kupfer- und Silbersalze. Beim Erwärmen im Salzsäurestrome oder beim Übergießen mit Vitriolöl entsteht ein rother, amorpher Körper (Olivirutin), der in Alkalien löslich ist. Beim Erhitzen mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) entstehen Methyljodid, Aethyljodid und eine schwarze, amorphe Substanz (AMATO, *B.* 11, 1251).

65. Onocerin $C_{12}H_{20}O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, *J.* 1855, 717). — *Darstellung.* Man verdampft das alkoholische Decokt der Wurzel zum dünnen Syrup und krystallisirt die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. — Verfilzte Krystallhärchen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien und Säuren nicht verändert. Durch Chlor entsteht

Dichloronocerin $C_{12}H_{18}Cl_2O$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, in Aether leicht lösliches Harz.

66. Ostruthin $(C_{14}H_{17}O_2)x$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium (GORUP, *A.* 183, 321). — *Darstellung.* Ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird mit Alkohol von 85—90% bei 50—60° digerirt; die alkoholischen Auszüge verdampft man zum Syrup und behandelt diesen mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroïn. Die ätherische Lösung wird mit Ligroïn versetzt so lange noch Harz ausfällt und verdunstet dann die Lösung an der Luft. Das ausgeschiedene Ostruthin wird noch einmal mit Aether und Ligroïn gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 0,6%. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 115°. Fast geschmacklos. Kaum löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol fluorescirt blau. Inaktiv. Löst sich in kalihaltigem Wasser mit gelber Farbe und stark blauer Fluorescenz; wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Verbindet sich mit Salzsäure. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Styphninsäure. Chlor und Brom wirken substituirend. Beim Schmelzen mit Kali werden Resorcin, Essigsäure und wenig Buttersäure gebildet. — $C_{14}H_{17}O_2$.HCl. *Darstellung.* Man leitet trocknes Salzsäuregas in eine alkoholische Ostruthinlösung. — Blumenkohlartige Krystalldrusen (aus Aether). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; wird beim Kochen mit Wasser partiell zersetzt; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, wenig löslich in Ligroïn. Die Lösungen reagiren neutral. Scheidet sich aus der Lösung in Benzol, $CHCl_3$ oder in kochendem Alkohol harzig aus und wird dann nicht wieder krystallinisch. Alkalien scheiden sofort Ostruthin ab. — Die Verbindung mit HBr bildet kugelige Aggregate und ist viel zersetzbarer als die salzsaure Verbindung. — HJ scheidet mit Ostruthin sofort Jod ab.

Acetylostruthin $(C_{14}H_{18}O_3)x = C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Aus Ostruthin und Essigsäureanhydrid (G.). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, in jedem Verhältniss löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Tetrabromostruthin $C_{14}H_{13}Br_4O_2$. *Darstellung.* Man leitet kalte Bromdämpfe durch eine alkoholische Ostruthinlösung (G.). — Gelbliche Flocken und Körner. Löslich in Alkohol und sehr leicht in Eisessig.

67. Otobit $C_{24}H_{26}O_5$. *Vorkommen.* In der Otoba, dem Fette aus den Früchten von Myristica Otoba (URICOECHEA, *A.* 91, 370). Scheidet sich mit der Myristinsäure ab, beim Darstellen dieser Säure aus den Otobafett und wird von der Säure durch Alkohol getrennt, in welchem es viel weniger löslich ist als Myristinsäure. — Große, glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser.

68. Oxycannabin $C_{20}H_{20}N_2O_7$. *Bildung.* Durch Behandeln des Extraktes von Cannabis indica erst mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,32 und dann vom spec. Gew. = 1,42 (BOLAS, FRANCIS, *Z.* 1870, 86; *J.* 1871, 786). — Lange, flache Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175—176°. Sublimirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Unlöslich in Wasser etwas löslich in Alkohol, löslich in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und CS_2. Wird von Alkalien nicht verändert. Löst sich unzersetzt in Salpetersäure.

69. Pachymose $C_{10}H_{24}O_{14}$. *Vorkommen.* In Pachyma pinctorum, einem chinesischen Schwamme (CHAMPION, *J.* 1872, 789). — Unlöslich in Wasser. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kalk- und Bleisalzen unlösliche Verbindungen. Reducirt, nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, alkalische Kupferlösung und ist daher vielleicht ein Glukosid.

70. Panaquilon $C_{20}H_{42}O_{15}$. *Vorkommen.* In der amerikanischen Ginsangwurzel (von Panax quinquefolius) (GARRIGUES, *A.* 90, 231). — *Darstellung.* Man erhitzt den kaltbereiteten, wässrigen Auszug der Wurzel, filtrirt, dunstet das Filtrat stark ein und fällt es mit Glaubersalz. Der Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst. — Amorphes, gelbes Pulver. Schmeckt bittersüfs. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Tannin gefällt. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe; aus der Lösung wird durch Wasser Panakon gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Salz- oder Salpetersäure in CO_2 und Panakon. $C_{20}H_{42}O_{15} = CO_2 + C_{19}H_{30}O_7 + 6H_2O$.

Panakon $C_{19}H_{30}O_7$ (?). Mikroskopisches Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Giebt mit heifser concentrirter Salpetersäure Oxalsäure.

71. Peucedanin (Imperatorin) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$ (?). *Vorkommen.* In der Wurzel von Peucedanum officinale (SCHLATTER, *A.* 5, 201; BOTHE, *J.* 1849, 475) und von Imperatoria Ostruthium (WACKENRODER; WAGNER, *J.* 1854, 638). — *Darstellung.* 1 Thl. der zerkleinerten Wurzel von Peucedanum officinale wird sechs Tage lang mit 3 Thln. Alkohol (von 90%) in gelinder Wärme digerirt und die alkoholische Lösung verdunstet. Das ausgeschiedene Peucedanin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (HEUT, *A.* 176, 71). — Kleine sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 76° (HEUT); schmilzt bei 81—82° und nach dem Erstarren wieder bei 74—75° (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 69). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in CS_2 und $CHCl_3$, weniger leicht in heifsem Eisessig, löslich in Aether. Geschmacklos. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure sehr leicht in Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$ und Methylchlorid. $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oroselon abgespalten. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Ameisensäure und Oroselon; beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin $C_{12}H_{11}NO_5$ (?). *Darstellung.* Man lässt Peucedanin mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) 12 Stunden lang kalt stehen und trägt dann das Gemenge allmählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) ein, bis jedesmal völlige Lösung erfolgt (HEUT; BOTHE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 100°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitropeucedaninamid $C_{12}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitropeucedanin in einem Strome Ammoniakgas auf 100° (BOTHE). — Glänzende rhombische Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt mit Säuren in NH_3 und Nitropeucedanin.

Das von BOTHE in der Peucedanumwurzel aufgefundene **Oxypeucedanin** $C_{14}H_{22}O_7$ ist nach HLASIWETZ und WEIDEL ein Gemenge von Peucedanin und Oroselon. — HEUT will in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium Oxypeucedanin aufgefunden haben, identisch mit dem von BOTHE.

72. Physalin $C_{14}H_{16}O_5$. *Vorkommen.* In den Blättern von Physalis Alkekengi (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J.* 1852, 670). — *Darstellung.* Man zieht die Blätter mit Wasser aus und schüttelt den wässrigen Auszug mit Chloroform, welches das Physolin auflöst. Es wird in Alkohol gelöst und mit Wasser niedergeschlagen. — Gelbliche, amorphe Masse. Erweicht

gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Ammoniak. — Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblich-flockigen Niederschlag $Pb(C_{14}H_{15}O_5)_2.2PbO$.

73. Physodin $C_{10}H_{10}O_7$ (?). *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia physodes (GERDING, *J.* 1856, 686). — Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit Vitriolöl oder durch Erwärmen auf 125° in rothes Physodeïn $C_{10}H_8O_6$ über.

74. Pikrolichenin $C_{12}H_{20}O_6$. *Vorkommen.* In der Flechte Variolaria amara (ALMS, *A.* 1, 61; VOGEL, *J.* 1857, 515). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte rasch mit Alkohol, bei gelinder Wärme, aus, verdunstet das alkoholische Extrakt und krystallisirt das nach einiger Zeit ausgeschiedene Pikrolichenin aus Alkohol um. — Kleine, glänzende, rhombische Pyramiden. Spec. Gew. = 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Löslich in Alkalien, wenig in Pottasche. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft roth. Schmeckt intensiv bitter.

75. Pikrotoxin (Pikrotoxinin) $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* In den Kokkelskörnern (den Samenkörnern von Menispermum cocculus) (BOULLAY; PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 103), neben Pikrotin und Anamirtin (BARTH, KRETSCHY, *M.* 1, 98) (s. u.). — *Darstellung.* Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässrige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene Pikrotoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und endlich wieder aus Wasser wiederholt umkrystallisirt (BARTH *J.* 1863, 586; BARTH, KRETSCHY). — Durch wiederholtes 6-stündiges Aufkochen mit der 50-fachen Menge Benzol lässt sich aus käuflichem Material das reine, in Benzol leichter lösliche, Pikrotoxin ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (SCHMIDT, LÖWENHARDT, *B.* 14, 818). — Stark glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 201° (B., K.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,14 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,359 Thle. (SCH., L.). Wird von Vitriolöl allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Schmeckt ausnehmend bitter; sehr giftig. Reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung in isomeres Pikrotoxid um. Beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoholische Lösung entsteht ein klebriger Körper. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol in einen Körper $4C_{15}H_{16}O_6.H_2O$ um, der bei 195° schmilzt, isomorph mit Pikrotoxin und ebenso giftig ist. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach 2 Stunden völlig. Verhalten von Pikrotoxin gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 803.

Pikrotoxid $C_{15}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrotoxin mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pikrotoxinlösung (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 83, 1100). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Brompikrotoxin (Brompikrotoxinin) $C_{15}H_{15}BrO_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Pikrotoxin oder Pikrotoxinin (S. 1858) (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 1100; SCHMIDT, LÖWENHARDT). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 240° (P., O.). Schmilzt bei 245° (SCHMIDT, LÖWENHARDT). In Wasser fast unlöslich.

Pikrotin $C_{25}H_{30}O_{12}$($C_{21}H_{24}O_{10}$?). Findet sich in den Kokkelskörnern in doppelt so großer Menge wie Pikrotoxin (BARTH, KRETSCHY). — Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in rhombischen Krystallen; krystallisirt auch mit $2^1/_2$ H_2O und mit $5^1/_2H_2O$. Beginnt unter starker Gelbfärbung bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,156 Thl.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,0212 Thle. (SCHMIDT, LÖWENHARDT). Schmeckt sehr bitter. Nicht giftig. Reducirt in der Hitze FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Benzol unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Pikrotinlösung tritt keine Umwandlung ein. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, langsamer als Pikrotoxin (erst nach 24 Stunden). Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 802.

Das von PATERNÒ und OGLIALORO (*B.* 10, 1100) beschriebene Pikrotoxidhydrat ist durch Pikrotoxin verunreinigtes Pikrotin (BARTH, KRETSCHY). Es liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid Diacetylpikrotid $C_{25}H_{28}(C_2H_3O)_2O_{12}$ (?), das aus Alkohol in bei 202° schmelzenden Blättchen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685).

Anamirtin $C_{18}H_{24}O_{10}$. Findet sich in sehr kleiner Menge in den Kokkelskörnern und sammelt sich in den wässrigen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und Pikrotins an. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit in $CHCl_3$ und Benzol ausgezeichnet. Schmeckt nicht bitter. Nicht giftig. Reducirt weder Kupfer- noch Silberlösung. Bräunt sich bei 260°, schwärzt sich vollständig, ohne zu schmelzen, bei 280° (BARTH, KRETSCHY).

Pikrotoxin $C_{36}H_{40}O_{16}(C_{30}H_{34}O_{13}$?). Nach PATERNÒ und OGLIALORO, SCHMIDT und LÖWENHARDT sind Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin nur Spaltungsprodukte des in den Kokkelskörnern vorkommenden Pikrotoxins. $C_{36}H_{40}O_{16} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{21}H_{24}O_{10}$. — Das „Pikrotoxin" $C_{36}H_{40}O_{16}$ hält kein Krystallwasser. Schmelzp.: 199—200°. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Benzol in Pikrotoxinin und Pikrotin. Mit Acetylchlorid, in der Kälte, in Berührung entstehen Acetylpikrotoxin, Pikrotoxinin, Pikrotoxid und Pikrotin (SCH., L.). Salzsäuregas, in eine ätherische Pikrotoxinlösung geleitet, liefert Pikrotoxid und Pikrotin. Mit Brom entstehen sofort Brompikrotoxinin und Pikrotin (SCH., L.). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Oxalsäure und Harze gebildet.

Die früheren Untersuchungen über Pikrotoxin sind mit dem Gemenge der 3 angeführten Körper angestellt und dürften sich wesentlich auf das in gröfserer Menge vorkommende Pikrotin beziehen. „Pikrotoxin" löst sich in 25 Thln. siedenden Wassers und in 150 Thln. Wasser von 14° (PELLETIER, COUERBE); leichter löslich in Alkalien; beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Wird der alkalischen Lösung nicht durch Aether entzogen, dies geschieht erst nach dem Ansäuern. Linksdrehend; $\alpha_j = -28,1°$ (BOUCHARDAT, BOUDET, *J.* 1853, 194); spec. Rotationsvermögen (in alkoholischer Lösung) für eine Säule von 1 mm Länge = — 0,3827° (PFAUNDLER, *J.* 1863, 587). — Nach BARTH (*J.* 1863, 586) liefert Pikrotoxin beim Behandeln mit HNO_3 Oxalsäure. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzbarer Körper $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ (?). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_{12}H_{16}O_6$. Durch Salpeterschwefelsäure wird Nitropikrotoxin $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ gebildet, das aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt. Verhalten von Pikrotoxin (Pikrotin ?) gegen Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid: PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685.

Reaktion auf Pikrotoxin (?). Eine trockne Mischung von 1 Thl. Pikrotoxin und 3—4 Thln. KNO_3 wird mit Vitriolöl durchfeuchtet und dann mit starker Kalilauge übersättigt. Niederschlag und Lösung färben sich hierbei lebhaft rothgelb (LANGLEY, *J.* 1862, 628).

Nachweis von Pikrotoxin (im Bier): LANGLEY; SCHMIDT, *J.* 1862, 629; KÖHLER, *J.* 1868, 796 und 893; BLAS, *J.* 1872, 936; DEPAIRE, *J.* 1872, 946. Weil die chemischen Reaktionen auf Pikrotoxin unsicher sind, wird allgemein anempfohlen, mit dem durch Aether u. s. w. ausgezogenen Pikrotoxin physiologische Versuche anzustellen.

76. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_5$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Primula veris. Wird durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalten (MUTSCHLER, *A.* 185, 222). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 49°. Siedet oberhalb 200° unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Chromsäuregemisch Salicylsäure.

77. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 402; EBERMAYER, *J.* 1854, 612; HLASIWETZ, *A.* 106, 381) und der Guajakharzsäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 277). — *Darstellung.* Man destillirt gröblich zerstofsenes und mit Bimssteinstücken gemischtes Guajakharz aus einer gusseisernen Retorte und unterwirft die Oelschicht des Destillates der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen. Hierbei geht zunächst Guajol, dann Guajakol und zuletzt Pyroguajacin über. Aus dem Guajakol scheidet sich nach mehrmonatlichem Stehen noch Pyroguajacin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (WIESER, *M.* 1, 595). — Rhombische Krystallblättchen. Schmelzp.: 180,5°; Siedep.: 258° bei 80—90° mm; Dampfdichte = 9,53 (ber. = 9,76) (WIESER). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol, nicht sehr leicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe; aus der Lösung werden durch Wasser dunkelblaue Flocken gefällt. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Guajen $C_{12}H_{12}$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht zunächst ein Körper $C_{12}H_{12}O_2$ und bei längerer Einwirkung eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Säure, die in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich ist und mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung erzeugt. — $K_2.C_{18}H_{16}O_3$. Scheidet sich als Pulver ab, beim Eintragen von Kalium in eine Lösung von Pyroguajacin in absolutem Aether (W.).

Diacetylpyroguajacin $C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$. *Darstellung.* Aus Pyroguajacin und Acetylchlorid (WIESER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dibenzoylpyroguajacin $C_{32}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}(C_7H_5O)_2O_3$. Krystallisirt schwer und undeutlich (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (W.).

Tribrompyroguajacin $C_{18}H_{15}Br_3O_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Pyroguajacin (W.). — Röthlichgelbe, kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pyroguajacin mit Kali (Wieser). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sowie in Alhohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau; nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag und die Lösung wird farblos. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Guajen $C_{12}H_{12}$ über. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes Acetylderivat.

78. Pyroxanthin $C_{15}H_{12}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (Scanlan, *J. pr.* 7, 94; Gregory, *A.* 21, 143), selbst wenn das Holz nur auf 200° erhitzt wird (Hill, *B.* 10, 936; *J.* 1880, 702). Findet sich daher im rohen Holzgeiste. — *Darstellung.* Die bei 160—175° siedenden Antheile des rohen Holzgeistes werden mit 1/4 Vol. conc. Natronlauge (1 : 4) geschüttelt und dann für sich mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand wird beim Erkalten fest; man wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um (Hill; vgl. Schweizer, *J.* 1847/48, 669). — Lange, orangegelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 162° (H.). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in conc. Schwefelsäure mit Purpurfarbe, in Eisessig mit gelber Farbe. Ziemlich schwer löslich in CS_2 und Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig; im Luftstrome sublimirbar. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure in farbloses Hydropyroxanthin über, das bis jetzt nicht in Pyroxanthin zurück verwandelt werden konnte (Hill, *B.* 11, 459). Trocknes Brom erzeugt Dibrompyroxanthintetrabromid; mit wässrigem Brom entsteht ein bromhaltiges Oxydationsprodukt.

Nach Schweizer entsteht das Pyroxanthin durch die Einwirkung von Alkali auf im rohen Holzgeiste enthaltenes **Pyroxanthogen.** Dieses ist ölig, wird bei —28° fettartig fest; destillirt unter starker Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser und darin schwer löslich; es löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3.Br_4$. *Darstellung.* In ein Gemisch von 1 Thl. Pyroxanthin und 10 Thln. CS_2 giebt man die Lösung von 3 1/2 Thln. Brom in 3 1/2 Thln. CS_2 und krystallisirt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus $CHCl_3$ um (Hill). — Kleine, trikline Nadeln (Hill, *J.* 1880, 703). Sehr schwer löslich in CS_2 und Aether, wenig in kaltem Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich schon unter 100°, unter Bildung von HBr. Geht beim Erwärmen mit Phenol oder besser mit absolutem Alkohol und fein gepulvertem Antimon über in

Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$. Hochgelbe, monokline Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, ziemlich löslich in Aether und CS_2, sehr leicht in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Liefert, in CS_2 gelöst, mit Brom das Tetrabromid.

79. Quassiin $C_{10}H_{12}O_3$. *Vorkommen.* In dem Holze von Quassia amara und Q. excelsa (Wiggers, *A.* 21, 41). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt des Holzes wird bis auf 3/4 vom Gewichte des angewandten Holzes eingedampft, dann mit gelöschtem Kalk einen Tag lang kalt behandelt und die filtrirte Lösung fast zur Trockne verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol (von 80—90%) aus, verdunstet den Auszug zur Trockne, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt durch Aether Beimengungen. — Sehr kleine Prismen. Schmeckt sehr bitter. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,45 Thle. Leicht löslich in Alkohol, namentlich in absolutem. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Goldschmidt und Weidel (*J.* 1877, 931) vermochten das Quassiin nicht darzustellen. Ein aus dem Quassiaholze dargestelltes Harz gab beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Protokatechusäure.

80. Quercetagetin $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen verschiedener Tagetesarten, namentlich Tagetes patula (Latour, Magnier, *Bl.* 28, 337). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Alkohol (von 85%) erschöpft, die Lösung mit 1/5 Volum Wasser versetzt, dann 4/5 des Alkohols abdestillirt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Er wird dann mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt, mit CS_2 (oder $CHCl_3$) extrahirt und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Thierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fällt man durch Wasser Quercetagetin und krystallisirt dieses wiederholt aus wässrigem Alkohol um. — Gelbe Krystalle.

81. Quercin (Eichenbitter). *Vorkommen.* In der Eichenrinde (Gerber, *A.* 48, 348). — *Darstellung.* Man kocht Eichenrinde mit Kalkmilch aus, filtrirt heifs, versetzt das Filtrat mit K_2CO_3, filtrirt wieder, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol (von 80%). — Kleine, bitterschmeckende Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

82. Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella tinctoria (Stenhouse, *A.* 68, 69). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, die Lösung

mit HCl gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gekocht. Man verdunstet den Alkohol zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöste Roccellinin aus starkem Alkohol um. — Haarfeine, seideglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Leicht löslich in Alkalien, die alkoholischen Lösungen verändern sich nicht beim Kochen. Wird durch Chlorkalklösung gelbgrün gefärbt.

83. Santonin $C_{15}H_{18}O_3$. *Vorkommen.* Ist der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen (Semen Cinae, die unentfalteten Blüthenkörbchen von Artemisia Cina *Berg* — Turkestan) (KAHLER, ALMS, *Berz. Jahresb.* 11, 290; TROMMSDORFF, *A.* 11, 190; HELDT, *A.* 63, 10). — *Darstellung.* 10 Thle. zerquetschter (aleppischer) Cinablüthen werden mit 80 Thln. Wasser und 0,6 Thln. Aetzkalk gekocht, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die wässrigen Auszüge verdampft man bis auf 10—12 Thle., versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure, wäscht den nach 4—5 Tagen gesammelten Niederschlag mit 1 Thle. heifsem Wasser, vertheilt ihn in 0,05 Thln. wässrigen Ammoniaks und krystallisirt ihn aus 3 Thln. starken Alkohols um (CALLOUD, *J.* 1849, 487). Die Krystalle werden bei Lichtabschluss getrocknet. Ausbeute: 1,5—3%. — Farblose, rhombische Tafeln oder Prismen (SACCHI, *J.* 1873, 845; WAAGE, *J.* 1873, 846; STRÜVER, *J.* 1876, 617; 1878, 830). Krystallform der Santoninderivate: STRÜVER, *J.* 1878, 821. Drehungsvermögen der Santoninderivate: CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210. Die Krystalle färben sich am Lichte rasch gelb. Spec. Gew. des Santonins = 1,247 bei 21° (TROMMSDORFF); 1,1866 (CARNELUTTI, NASINI). Schmelzp.: 169—170° (SCHMIDT, *Z.* 1865, 320). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_j$ = — 173,81° (HESSE, *A.* 176, 125); für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D$ = — 171,37° (CARNELUTTI, NASINI). Die Concentration der Lösung äufsert wenig Einfluss auf das Drehungsvermögen. Löslich in 5000 Thln. Wasser von 17,5°; in 250 Thln. Wasser von 100°; in 43 Thln. Weingeist bei 22,5°; in 2,7 Thln. Weingeist bei 80°; in 75 Thln. Aether von 17,5°; in 42 Thln. Aether von 40° (TROMMSDORFF). Leicht löslich in $CHCl_3$. Wird von Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure. Chlor wirkt substituirend. Brom, in eine eisessigsaure Lösung von Santonin eingetragen, scheidet rothe Nadeln eines Additionsproduktes $C_{15}H_{18}O_3.Br_2$ (?) ab (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6. 1201). Beim Erwärmen mit Alkalien geht Santonin in die einbasische Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ über; bei längerem Kochen mit conc. Barytwasser entsteht die isomere Santonsäure. Bleibt eine alkoholische Lösung von Santonin einige Monate lang der Sonne ausgesetzt, so bildet sich der Aethylester der zweibasischen Photosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. In einer essigsauren Lösung von Santonin bildet sich, an der Säure, freie Photosantonsäure. — Beim Erhitzen von Santonin mit Zinkpulver entsteht Santonol $C_{15}H_{18}O$. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Santonin zu santoniger Sonne reducirt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure (?) (BANFI, CHIOZZA, *A.* 91, 112). Acetylchlorid wirkt nicht auf Santonin ein. Färbt sich beim Uebergiefsen mit alkoholischer Kalilösung roth (charakteristisch). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° geht Santonin in Isosantonin über.

Chlorsantonin $C_{15}H_{17}ClO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Santonin mit Chlorwasser (SESTINI, *Bl.* 5, 202). — Krystalle. Färbt sich am Lichte langsamer gelb als das Santonin.

Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Santonin (SESTINI); man trägt $KClO_3$ in eine Lösung von Santonin in Alkohol und Salzsäure ein (HELDT). — Kleine, warzenförmig gruppirte Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in 35,3 Thln. kochendem Alkohol (von 90%) und in 75,9 Thln. Alkohol bei 15° (S.). Färbt sich mit alkoholischem Kali fuchsroth und im direkten Sonnenlichte langsam gelb.

Trichlorsantonin $C_{15}H_{15}Cl_3O_3$. *Darstellung.* Wie Dichlorsantonin (SESTINI). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger als Dichlorsantonin. Färbt sich nicht an der Sonne. Schmelzp.: 213°.

α-Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$. Entsteht, neben der β-Modifikation, bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1105; CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1878, 828). In gröfserer Menge entstehen beide Modifikationen durch zehnstündiges Kochen von Parasantonid oder Parasantonsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 894). Eine kleine Menge eines gleichzeitig gebildeten Oeles wird durch Wasserdampf abgetrieben, dann die Flüssigkeit auf $^1/_8$ des Volumens verdampft, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird langsam verdunstet und die grofsen Krystalle des β-Metasantonins durch Auslesen von den Blättchen des α-Metasantonins getrennt. — Lange Nadeln und Prismen

(aus Aether); rhombische Krystalle. Schmelzp.: 160,5°; Siedep.: 238—240°. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Spec. Gew. = 1,1975. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +118,76°$ (C., N.). Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Krystallisirt unverändert aus Kalilösung. Verändert sich nicht am Lichte.

Brom-α-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Metasantonin in $CHCl_3$ mit Brom. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

Dibrom-α-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Metasantonin mit überschüssigem Brom (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 184°. Etwas löslich in kochendem Wasser, reichlicher in $CHCl_3$ und Aether.

β-Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe α-Metasantonin. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136°; Spec. Gew. = 1,1649 (C., N.). $[\alpha]_D = +118,76°$. Verhält sich gegen Acetylchlorid und PCl_5 wie die α-Modifikation.

Brom-β-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 114° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

Dibrom-β-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Aus β-Metasantonin und Brom (C., C., *J.* 1880, 895). — Federbartförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in Aether.

Santonid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestilliren der Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°. Erhitzt man hierbei auf 260°, so entsteht Parasantonid. Das Produkt wird mit Aether und Soda behandelt, wobei nur Santonid — resp. Parasantonid — in den Aether übergeht (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 826). Entsteht nur in kleiner Menge. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 127°. Spec. Gew. = 1,1967; $[\alpha]_D = +744,61°$ (C., N.). Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Kali in Metasantonsäure über.

Parasantonid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe Santonid. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110°. Spec. Gew. = 1,2015 bei 20° (gegen Wasser von 4°). Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, äufserst leicht in $CHCl_3$ (NASINI, *B.* 14, 1513). Das Drehungsvermögen in $CHCl_3$ ist unabhängig von der Concentration und der Temperatur (bei 0—40°); die Lösungen in Alkohol und Essigsäureanhydrid zeigen ein etwas anderes Drehungsvermögen. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 89,09°$ (NASINI). Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure in Parasantonsäure über.

Isosantonin. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Santonin 3 Stunden lang mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°. Wird von Sodalösung in Metasantoninsäure übergeführt.

Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Santonin mit Kali- oder Natronlauge (HESSE, *B.* 6, 1280). Man übersättigt die alkalische Lösung mit HCl und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Rhombische Krystalle (Tafeln) (STRÜVER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, viel leichter in $CHCl_3$. Färbt sich nicht am Lichte. Reagirt stark sauer. Zerfällt bei 120° in Wasser und Santonin; dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit verd. Schwefelsäure. Linksdrehend (HESSE, *A.* 176, 126); in Alkohol (von 97%) ist bei 22,5° $\alpha_j = -25,82°$ und in Alkohol (von 80%) ist $\alpha_j = -26,46°$.

Salze: HELDT. — $Na.C_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt 1 Thl. Santonin mit 0,55 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) und 4 Thln. Wasser, bis Auflösung erfolgt, und verdampft zur Krystallisation. — Grofse rhombische Krystalle (STRÜVER). Löslich in 3 Thln. kalten Wassers und in 4 Thln. Alkohol (von 90%) (LEPAGE, *J.* 1876, 618). Linksdrehend; in wässriger Lösung und bei 22,5° ist $\alpha_j = -(18,70 + 0,33\,p)$ (wo p = Gramme des Salzes in 100 ccm Lösung bedeutet) (HESSE). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzende Masse, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Pulver. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird durch Fällen von Santonin mit Bleizucker erhalten.

Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Kochen von Santonin mit heifsgesättigtem Barytwasser (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201; vrgl. HVOSLEF, *B.* 6, 1471). — Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 161—163° (C., S.), 171° (H.). Wenig löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist bis jetzt nicht wieder in Santonin zurückverwandelt worden. Spec. Gew. = 1,251. Linksdrehend; für eine Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = -70,31°$ (C., N.). Liefert beim Behandeln mit HJ einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 235—245°) und ein Jodür $C_{15}H_{25}J$ (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). Giebt bei anhaltendem Kochen

mit HJ und Phosphor α- und β-Metasantonin. Bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°, resp. 260°, entstehen Santonid und Parasantonid. Wird von Natriumamalgam zu Hydrosantonsäure reducirt. Wandelt sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume in Metasantonsäure um. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid Acetylsantonsäure. — Die Salze $Na.C_{15}H_{19}O_4$ und $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ sind auch in Alkohol sehr löslich und krystallisiren schwer. Die Salze der schweren Metalle sind meist nur in Alkohol löslich und scheiden sich aus diesen Lösungen in gallertartigen, allmählich krystallinisch erstarrenden Massen ab. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Weifser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische Krystalle (STRÜVER). Schmelzp.: 86—86,5° (CANNIZZARO, *J.* 1873, 618). Spec. Gew. = 1,1667; $[\alpha]_D$ = — 52,33° (für die Lösungen in $CHCl_3$) (C., N.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombische Krystalle (ST.). Schmelzp.: 88—89° (SESTINI, *J.* 1873, 619). Spec. Gew. = 1,1481; $[\alpha]_D$ = — 45,35° (für die Lösung in $CHCl_3$) (C., N.).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Dicker Syrup. Spec. Gew. = 1,1185. Siedet bei 220° im luftverdünnten Raume. $[\alpha]_D$ = — 39,34° (CARNELUTTI, NASINI).

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_4H_9$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°; Spec. Gew. = 1,1181. $[\alpha]_D$ = — 41,63° (C., N.).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 54—55°. Spec. Gew. = 1,1434. $[\alpha]_D$ = — 39,53° (C., N.).

Benzylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_7H_7$. Schmelzp.: 84,3° (PANEBIANCO, *B.* 11, 2032).

Acetylsantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Kochen von Santonsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (SESTINI, *J.* 1875, 608). — Grofse prismatische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Essigsäure und Santonsäure. Zerfällt bei 180—200° in Essigsäure und Santonin.

Acetat $C_{19}H_{26}O_7 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4.C_2H_4O_2$ (?). Entsteht, neben Acetylsantonsäure, und wird von dieser durch Aether getrennt, in welchem Acetylsantonsäure viel schwerer löslich ist (SESTINI). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 126—128°. Reagirt sauer. Wird von Wasser in Essigsäure und Acetylsantonsäure zerlegt.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Santonsäure mit PCl_3 oder mit Acetylchlorid (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1877, 810; 1878, 822). — Rhombische Krystalle (STR.). Schmelzp.: 170—171°. Spec. Gew. = 1,1644. $[\alpha]_D$ = + 13,14° (C., N.). Giebt mit Wasser Santonsäure und mit Alkohol Santonsäureäthylester.

Chlorid $C_{45}H_{54}Cl_3PO_{10} = (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3.PO$. *Bildung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Santonsäure in $CHCl_3$ mit PCl_5 (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$ durch Aether in feinen, seideartigen Nadeln gefällt. Schmelzp.: 198°. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in HCl, H_3PO_4 und Santonsäure.

Bromid $C_{15}H_{19}O_3.Br$. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 145,5° (C., V., *J.* 1878, 823). Spec. Gew. = 1,4646. $[\alpha]_D$ = — 100,53° (C., N.).

Jodid $C_{15}H_{19}O_3.J$. Schmelzp.: 136° (C., V.). Spec. Gew. = 1,3282. $[\alpha]_D$ = — 99,21°.

Metasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Hydrosantonsäure mit Silberoxyd (CANNIZZARO, *J.* 1873, 620). Bei der Destillation von Santonsäure im luftverdünnten Raume; beim Kochen von Santonid mit Kalilauge (CANNIZZARO, VALENTE). Beim Behandeln von Isosantonin mit Sodalösung (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894). — Rhombische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 161—167°. Linksdrehend. Die Alkalisalze krystallisiren nicht und sind auch in Alkohol sehr löslich. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Niederschlag; in Wasser mäfsig löslich.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (C., V.). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 101,5—102,5°.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit PCl_3 oder mit Acetylchlorid (C., V.). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 139°. Mäfsig löslich in Aether.

Parasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Entsteht aus Parasantonid durch Kochen mit Natronlauge oder durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 825). — Grofse, rhombische Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,2684. $[\alpha]_D$ = — 98,51° (für die Lösung in $CHCl_3$) (C., N.). Mäfsig löslich in Wasser und Aether. Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder PCl_5 wieder in Parasantonid über. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor α- und β-Metasantonin. Starke Säure; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Natriumsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von Natronhydrat, in glänzenden Blättchen ab. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Sehr feine Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 183—184° (C., V.). Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D$ = — 15,21° (C., N.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 172°. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Aether (C., V.). Spec. Gew. = 1,153. $[\alpha]_D = -99,98°$ (C., N.).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 113° (CARNELUTTI, NASINI). Spec. Gew. = 1,1448. $[\alpha]_D = -91,27°$ (C., N.).

Photosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht wenn eine alkoholische Santoninlösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die freie Photosantonsäure wird erhalten durch 30—40tägiges Aussetzen einer Santoninlösung in 70—80procentiger Essigsäure an die Sonne (SESTINI, *J.* 1876, 622). Die essigsaure Lösung wird mit dem 5—6fachen Volumen Wasser gefällt. — Rhombische Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 125—130°, wird dann wieder, unter Wasserverlust, fest und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 153°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wasserfreie Säure ist in Alkohol und Aether weniger löslich als die wasserhaltige. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. — Die Alkalisalze sind unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — $(NH_4)_2.C_{15}H_{18}O_4 + 7H_2O$. Krystallinische Krusten (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $Ca(C_{15}H_{19}O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Eintragen von Marmor in eine essigsaure Lösung von Photosantonsäure erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_{15}H_{18}O_4 + xH_2O$. Wird durch Erwärmen des sauren Salzes mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit CO_2 erhalten. In Wasser sehr löslich, nicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. — $Ba.C_{15}H_{18}O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{15}H_{18}O_4$. Käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{18}O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid oder durch 30—40tägiges Aussetzen einer Lösung von 85 g Santonin in 6 l 65procentigen Alkohols an die Sonne und Fällen der Lösung mit dem 6—8fachen Volumen einer 3—4procentigen Sodalösung (S.). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 67—68°.

Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Photosantonsäure in einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (SESTINI, DANESI, *G.* 12, 83). $C_{15}H_{20}O_4 = CO_2 + C_{14}H_{20}O_2$. — Krystalle. Schmelzp.: 94,5°. Löslich in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz liefert bei der trocknen Destillation mit Barythydrat einen bei 222° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$. — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystallisirt.

Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Santonsäure mit Natriumamalgam (CANNIZZARO, *J.* 1876, 619). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Rechtsdrehend. In Alkohol und Aether weniger löslich als Santonsäure. Wird von Silberoxyd zu Metasantonsäure oxydirt. Geht beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140° in Hydrosantonid über; mit Acetylchlorid entsteht Acetylhydrosantonid. — $Na.C_{15}H_{21}O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Monokline Krystalle.

Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrosantonsäure mit Essigsäureanhydrid; beim Erhitzen von Hydrosantonsäure mit Eisessig auf 140—150° (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 155—156°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Hydrosantonsäure übergeführt.

Acetylhydrosantonid $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrosantonsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 204—204,5°. Wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Hydrosantonamid.

Benzoylhydrosantonid $C_{22}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_3$. *Bildung.* Wie bei Acetylhydrosantonid. — Nädelchen. Schmelzp.: 156,5—157° (CANNIZZARO). Wird von Wasser nicht zersetzt und nur schwer von Alkalien.

Hydrosantonamid $C_{15}H_{21}O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetamid, resp. Benzamid, beim Erhitzen von Acetyl- oder Benzoylhydrosantonid mit alkoholischem Ammoniak auf 120—130° (CANNIZZARO, *J.* 1876, 620). — Krystallinische Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether.

Santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Santonin mit rothem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1574). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid der isosantonigen Säure über. Liefert bei der Destillation über Zinkpulver Dimethylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$, Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$, Propylen und sehr wenig Xylol (?) (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 13, 1517). Beim Erhitzen mit Barythydrat entsteht wesentlich Dimethylnaphtol.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. Schmelzp.: 82° (C., C.).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 117° (C., C.).

Aethylsantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Santonigsäureäthylester scheidet sich eine krystalli-

nische Natriumverbindung ab, die mit Wasser sofort Santonigsäureester regenerirt. Durch Behandeln derselben mit Aethyljodid bildet sich krystallinischer **Santonigsäurediäthylester**, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Alkohol und äthylsantonige Säure zerfällt (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1574). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Isosantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von santoniger Säure im Bleibade entweicht Wasser; zurück bleibt ein in Alkohol und Aether unlösliches Harz, das sich nur langsam in warmer, alkoholischer Kalilauge löst. Aus der Lösung fällt HCl isosantonige Säure (CANNIZZARO, CARNELUTTI). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 155°. Verhält sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barythydrat wie santonige Säure. — Natrium ist auf die ätherische Lösung des **Aethylesters** (Schmelzp.: 117°, *J.* 1880, 895) ohne Wirkung.

Santonol $C_{15}H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht in einer festen und einer flüssigen Modifikation beim Erhitzen von 1 Thl. Santonin mit 4 Thln. Zinkpulver im Wasserstoffstrome (SAINT-MARTIN, *J.* 1872, 807).

Das feste Santonol bildet eine stearinähnliche Masse, die gegen 135° schmilzt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz in Wasser löslich ist.

Das flüssige Santonol ist sehr veränderlich, bräunt sich an der Luft und zeigt die gleiche Löslichkeit wie das feste.

84. Scoparin $C_{21}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* Neben Sparteïn, in Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15). — *Darstellung.* Das wässrige Decokt der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — Scheidet sich aus wässriger Lösung meist gallertartig ab, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen, hellgelben Krystallen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, sehr leicht in Alkalien, leicht in Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Beim Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von starkem Alkohol entsteht ein isomeres Scoparin, das in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist als das normale. Durch Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isomere Scoparin aber wieder in das gewöhnliche über. Färbt sich mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Liefert bei der Einwirkung von HNO_3 Pikrinsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 138, 190). $C_{21}H_{22}O_{10} + 3H_2O = C_6H_6O_3 + 2C_7H_6O_4 + CO_2 + 10H$.

85. Scrophularin. *Vorkommen.* In dem blühenden Kraute von Scrophularia nodosa *L.* (WALZ, *J.* 1853, 567). Destillirt man die Pflanze mit Wasser, so gehen Essigsäure und ein fester Körper (Scrophularosmin) über. Die rückständige Lösung befreit man durch Bleizucker und Bleiessig von Beimengungen und dampft dann ein. — Krystallinische Schuppen. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

In der Scrophularia aquatica *L.* ist ein anderer Bitterstoff enthalten (WALZ).

86. Smilacin (Pariglin) $C_{18}H_{30}O_6$ (?). *Vorkommen.* In der Sassaparillawurzel (Smilax Sarsaparilla), und zwar in der Rinde mehr als im inneren Theile (THUBEUF, *A.* 5, 204; 14, 76; BATKA, *A.* 11, 305; POGGIALE, *A.* 13, 84; HENRY, *A.* 14, 77; PETERSEN, *A.* 15, 74; 17, 166). Wird aus der Wurzel durch Auskochen mit Weingeist erhalten. — Warzenförmig vereinigte kleine Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter bei Siedehitze. Löslich in Alkalien.

87. Spergulin $(C_5H_7O_2)_x$. *Vorkommen.* In den Samen von Spergula vulgaris und Sp. maxima (HARZ, *J.* 1878, 960). — Amorph. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau.

88. Strophantin. *Vorkommen.* In den Samen von Strophantus hispidus (HARDY, GALLOIS, *J.* 1878, 945). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

89. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Rinde von Carapa Tulucuna (Guyana) (CAVENTOU, *J.* 1859, 583). — *Darstellung.* Das wässrige Extrakt der Rinde wird zum Syrup verdampft, dieser mit Weingeist (von 33°) erschöpft, der Auszug mit Kalkmilch versetzt, filtrirt und verdunstet. — Hellgelbe, amorphe Masse. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, blau gefärbt, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

90. Umbellol $C_8H_{12}O$ — s. Terpene S. 1784.

91. Urson $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Arbutus Uva ursi (TROMMS-

DORFF, *J.* 1854, 659). In den Blättern einer neuholländischen Epacris-Art (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 382). — *Darstellung.* Die Blätter der Bärentraube werden mit dem gleichen Gewicht Aether ausgezogen und das sich aus dem Aether ausscheidende Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 198—200° (HLASIWETZ, *J.* 1855, 723). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich schwer mit PbO (ROCHLEDER).

92. Vaccinin. *Vorkommen.* In den Preisselbeeren (Vaccinium Vitis Idaea) (CLASSEN, *J.* 1870, 877). Wird durch Auskochen der frischen Pflanzen mit Wasser und etwas Kalk erhalten. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmeckt schwach bitter. Wird nicht durch Bleiessig oder Gerbsäure gefällt.

93. Viscin $C_{10}H_{24}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von Viscum album (REINSCH, *J.* 1860, 541). — *Darstellung.* Die abgeschabte, mit etwas Wasser zusammengestellte Rinde wird ausgepresst, das Filtrat erst mit Alkohol (von 90 $_0/^0$) und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher das Viscin aufnimmt. — Honigartige Masse; geschmacklos. Liefert bei der Destillation ein bei 227—229° siedendes Oel (Viscen) u. a. Körper. Das Viscen scheidet mit conc. Natronlauge ein krystallisirtes Natronsalz ab.

Aufser Viscin ist in der Mistelrinde **Viscikautschin** $C_8H_{16}O$ enthalten, eine zähe klebrige Masse, vom spec. Gew. = 0, 978, die sich nicht in Alkohol (von 90 $^0/_0$) und kaltem Aether löst.

94. Xanthoxylin $C_{10}H_{12}O_4$. *Vorkommen.* Im japanesischen Pfeffer (den Früchten von Xanthoxylum piperitum *De C.* (STENHOUSE, *A.* 89, 251; 104, 236). — *Darstellung.* Der Pfeffer wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel für sich destillirt. Hierbei geht bis 130° Xanthoxylen $C_{10}H_{16}$ über, aus dem Rückstand scheidet sich beim Stehen Xanthoxylin aus. — Grofse, schiefwinkelige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure.

Isomer mit Chantharidin.

CCXXIX. Farbstoffe.

Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Constitution zur Zeit noch unbekannt ist und welche daher bis jetzt nicht haben ins System der organischen Chemie eingereiht werden können.

a. Natürlich vorkommende Farbstoffe.

1. Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Anchusa tinctoria (PELLETIER, *A.* 6, 27; BOLLEY, WYDLER, *A.* 62, 141). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Ligroïn erschöpft und das aus dem Ligroïn ausgeschiedene Alkannin in schwacher Kalilauge gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Aether und fällt sie dann mit CO_2. Der Niederschlag wird nochmals durch Behandeln mit Kalilauge und CO_2 gereinigt und dann in Aether gelöst (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 1514). — Dunkelbraunrothe Masse, mit metallischem Reflex. Erweicht unter 100°. Nicht besonders löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am besten noch in $CHCl_3$ und Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Wird von NaBrO und von conc. Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. — $2BaO.5C_{15}H_{14}O_4$. Wird als dunkelblaues Pulver erhalten, durch Fällen einer alkoholischen Alkanninlösung mit $BaCl_2$ und NH_3 (C., N.). Unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Alkannin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein (CARNELUTTI, NASINI). — Schmutziggelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

2. Der Saft der Früchte von **Anacardium** orientale (s. officinarum — Elephantenläuse) und jener von An. occidentale wird an der Luft schwarz. Der Saft wurde früher als unauslöschliche Tinte benutzt; er ist giftig.

3. Farbstoffe des **Auges** (Sehpurpur). Findet sich in der Retina der Thiere. Am Lichte verschwindet die purpurrothe Farbe des Sehpurpurs, wird aber in der Dunkelheit wieder hergestellt (BOLL, *J. Th.* 1877, 313). — Der Sehpurpur ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und löst sich nur in Galle oder in wässrigen Lösungen gallensaurer (cholsaurer) Salze (KÜHNE, *J. Th.* 1877, 315). — Verhalten des Sehpurpurs: KÜHNE, *J. Th.* 1877, 313; EWALD, KÜHNE, *J.* 1878, 279; AYRES, *J. Th.* 1879, 259.

Gelber Farbstoff der Retina von Fröschen: KÜHNE, *J. Th.* 1878, 282. — Braunes Pigment in den Augen von Hühnern: MAYS, *J. Th.* 1879, 260; gelber und rother Farbstoff in der Retina von Hühnern: s. Luteïn (S. 1873).

4. Blauer Farbstoff aus **Baumwollsamenöl** $C_{17}H_{24}O_4$. *Bildung.* Bei 5—6 stündigem Erwärmen des Oels mit 3—4% Vitriolöl auf 100° (KUHLMANN, *J.* 1861, 943). — Amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (von 90%), CS_2 und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe, sehr wenig löslich in Alkalien.

5. Farbstoff aus dem Holze **Beth-a-barra** (von der Westküste Afrikas) (SADTLER, ROWLAND, *Am.* 3, 22). — *Darstellung.* Das zerkleinerte Holz wird mit schwacher Sodalösung ausgekocht, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Gelbe Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 135°. Entspricht bei 100° der Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$ (?) und bei 125° der Formel $C_{28}H_{29}O_5$ (oder $C_{32}H_{28}O_4$). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in sehr verdünnten Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisirten Körper übergeführt.

6. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$. *Vorkommen.* Im „Orlean", der aus den Früchten von Bixa Orelana (Guiana, Brasilien) dargestellt wird (PICCARD, *J.* 1861, 709; MYLIUS, *J.* 1864, 546; STEIN, *J.* 1867, 731). Die Fruchtkapseln werden aufgedrückt und die mit rothem, harzigem Mark überzogenen Samen unter Wasser zerrieben. Man lässt die Masse gähren, wobei sich „Orlean" absetzt. — *Darstellung.* Man digerirt 1½ k von Blättern gereinigten Orleans mit 2½ k Weingeist (von 80%) und 150 g calcinirter Soda bei 80°, filtrirt warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn nochmals mit 1½ k Weingeist (von 60%) warm aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit dem halben Volumen Wasser und mit conc. Sodalösung ausgefällt. Den Niederschlag von Natrium-Bixin löst man in heifsem Alkohol (von 60%) und fällt abermals mit Wasser und Soda und zerlegt das Gefällte mit HCl. Das Filtrat vom Natriumbixin fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Aether, welcher amorphes Bixin ungelöst löst (ETTI, *B.* 11, 864). — Dunkelrothe, mikroskopische Blättchen; metallglänzend. Schmelzp.: 175—176° (E.). Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, leichter löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; Wasser fällt aus der Lösung einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag (charakteristisch). Von conc. Salpetersäure und $KMnO_4$ wird Bixin heftig zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Natriumamalgam reducirt zu $C_{28}H_{40}O_7$; mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz $C_{28}H_{40}O_4$ (ETTI). Beim Glühen mit Zinkstaub werden m-Xylol, m-Aethyltoluol und ein bei 270—280° siedendes Oel $C_{14}H_{14}$ erhalten (E.). — $Na.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man lässt 10 g Bixin bei 70—80° in 300 ccm. Weingeist (von 12%) und 1,2 g Na_2CO_3 (ETTI). — Dunkel kupferrothe Krystallmasse; leicht löslich in wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Trocknen über H_2SO_4. — $Na_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von 20 g Bixin mit 600 ccm Weingeist (von 12%) und 10 g Na_2CO_3 (ETTI). — Harzig; trocknet über H_2SO_4 zu einem dunkelrothen Pulver aus. — $K.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$ (E.). — $K_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$ (E.). — Die Ca- und Ba-Verbindungen sind amorph, in H_2O und Weingeist unlöslich.

Verbindung $C_{28}H_{40}O_7$. *Darstellung.* Eine alkalische Bixinlösung bleibt einige Tage mit Natriumamalgam stehen und wird dann mit H_2SO_4 gefällt (ETTI). — Farbloser Lack. Löslich in Aether.

Amorphes Bixin. Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Verhält sich im allgemeinen wie das krystallisirte Bixin, die Alkalisalze werden aber nicht durch Soda gefällt. Die Alkalisalze des krystallisirten Bixins scheiden beim Kochen mit Wasser amorphes Bixin ab, identisch mit dem im Orlean vorkommenden. Das amorphe Bixin enthält mehr Sauerstoff als das krystallisirte (ETTI).

7. Blumenblau (Anthocyanin). *Vorkommen.* In den Kornblumen, Veilchen, Jrisblüthen (CLOËZ, FRÉMY, *J.* 1854, 613; vrgl. MARQUART, *Berz. Jahresb.* 16, 259; FILHOL, *J.* 1855, 658). — Bläuliche Flocken. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt. Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung von Hyacinthen und Veilchen: SCHÖNN, *Fr.* 9, 328.

Verhalten und Absorptionsspektra der blauen, violetten und rothen Blüthenfarbstoffe: SACHSSE, Farbstoffe u. s. w. S. 72. Farbstoffe der Caryophyllinen: HILGER, *J.* 1879, 901.

8. Blumengelb. Die gelben Blumen enthalten Xanthin und Xantheïn (FRÉMY, CLOËZ, *J.* 1854, 614).

Das **Xanthin** wird aus den Blumen von Helianthus annuus durch Alkohol ausgezogen. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das **Xantheïn** wird durch Behandeln gelber Dahlienblumen mit Alkohol gewonnen. Es ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Basen gelbe und braune, meist unlösliche Verbindungen.

Verhalten von Xanthin und Xantheïn: FILHOL, *J.* 1855, 535 u. 536. — Das Blumengelb ist verschieden von dem gelben Farbstoffe im Chlorophyll und von dem Farbstoffe der herbstlich gefärbten Blätter: PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160. — Absorptionsspektrum und Verhalten des Blumengelb: s. SACHSSE, *Farbstoffe* — S. 67.

9. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im Brasilienholz (Roth- oder Fernambukholz) (von Caesalpinia echinata *Lam.* — von der Stadt Fernambuco in Brasilien) (CHEVREUL). Im Sapanholz (von Caesalpinia Sapan *L.* — Japan) (BOLLEY, *J.* 1864, 545). — *Darstellung.* Die beim Aufbewahren von käuflichem Brasilienholzextrakte sich ausscheidenden Krusten bestehen aus Brasilin und Brasilinkalk (KOPP, *B.* 6, 447). Man löst sie in kochendem, mit 5—10% Alkohol versetztem Wasser, unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1885). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in compakten, klaren, bernsteingelben, rhombischen (?) Krystallen, oder mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in weifsen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln (L., B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit Carminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie absorbirt aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder roth. Bei vorsichtiger Oxydation entsteht aus Brasilin Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. Durch Behandeln einer ätherischen Brasilinlösung mit salpetriger Säure soll nach BENEDIKT (*A.* 178, 100) ein Farbstoff $C_{66}H_{51}O_{21}N$ entstehen; wahrscheinlich ist derselbe nur unreines Brasileïn. Mit $KClO_3$ und HCl liefert Brasilin Isotrichlorglycerinsäure (BENEDIKT). Liefert bei der trocknen Destillation Resorcin (KOPP). Mit HNO_3 entsteht Trinitroresorcin (REIM, *B.* 4, 334). — $Pb.C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln; wird durch Fällen einer kochenden, wässrigen Brasilinlösung mit Bleiacetat erhalten (L., B.).

Tetracetylbrasilin $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. *Darstellung.* Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LIEBERMANN, BURG). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°.

Dichlorbrasilin $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und **Dibrombrasilin** $C_{16}H_{12}Br_2O_5$ werden durch Fällen von Brasilin mit Chlor- oder Bromwasser erhalten (L., B.). Beide Körper sind amorph.

Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Stehen einer alkalischen Brasilinlösung an der Luft oder durch Versetzen einer heifsen, wässrigen Brasilinlösung (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. H_2O) mit alkoholischer Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Weingeist) (LIEBERMANN, BURG; vrgl. BENEDIKT, *A.* 178, 101). — Graue, silberglänzende, rhombische Blättchen. Löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

10. Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* Im Safflor, den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (Carthamus tinctorius *L.* — Persien). Der Safflor enthält 20—30% eines gelben und in Wasser löslichen, und 0,3—0,6% eines rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffes. — *Darstellung.* Der mit Wasser gewaschene Safflor wird mit Wasser, das 15% krystallisirte Soda enthält, zum Brei angerührt, die Masse nach einigen Stunden abgepresst und die Lösung nahezu mit Essigsäure neutralisirt. Durch eingelegte Baumwolle wird das Carthamin niedergeschlagen; nach 24 Stunden behandelt man die Baumwolle ½ Stunde lang mit fünfprocentiger Sodalösung und fällt dann das gelöste Carthamin mit Citronensäure. Es wird in starkem Alkohol gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet (SCHLIEPER, *A.* 58, 362). — Dunkelrothes, grünlich schillerndes, amorphes, körniges Pulver; nimmt beim Reiben Metallglanz an. Kaum löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tief gelbrother Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol und noch leichter durch Alkalien. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (MALIN, *A.* 136, 117).

Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$. *Darstellung.* Der wässrige Auszug des Safflors wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von NH_3 die Bleiverbindung des Safflorgelb gefällt, die man durch H_2SO_4 zerlegt. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird zum Syrup verdunstet und dann durch absoluten Alkohol das Safflorgelb ausgezogen (SCHLIEPER, *A.* 58, 358). — Löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. — $4PbO.C_{24}H_{30}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag.

11. Chicaroth. *Vorkommen.* Im Chica oder Carajuru, welches sich bei längerer Behandlung der Blätter von Bignonia Chica (am Orinoco) mit Wasser als Satzmehl abscheidet (ERDMANN, *J.* 1857, 487). — Der rothe Farbstoff kann aus dem Chica durch Alkohol

ausgezogen werden. Er löst sich nicht in Aether und kohlensauren Alkalien, löst sich aber in freien Alkalien. Er wird von Chromsäure zu Anissäure oxydirt; mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure.

12. Chlorophyll (Blattgrün). *Vorkommen.* Ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen. Findet sich in denselben in geringer Menge, und zwar stets an Protoplasma gebunden. Es kann den Chlorophyllkörnern durch Lösungsmittel (Alkohol von 90%) entzogen werden. Die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Lichte und bei starker Concentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Charakteristisch für diese Lösung ist das Absorptionsspektrum. Eine sehr concentrirte Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch. In verdünnterer Lösung zeigt sich im mittleren Roth, unmittelbar hinter B beginnend, ein schwarzer Streifen (I), der zwischen B und C am dunkelsten ist und sich hinter C verliert. Ein zweiter, schwächerer Absorptionsstreifen (II) findet sich ziemlich in der Mitte zwischen C und D, ein dritter (III) im Grüngelb, gleich hinter D, ein vierter (IV) im Grün, vor E; die gesammte brechbarere Hälfte des Spektrums ist schon vor F absorbirt. Der Streifen I ist der intensivste und findet sich noch bei großer Verdünnung. In ganz verdünnten Lösungen verschwinden die Streifen II, III, IV; dafür löst sich aber die Endabsorption in Minima und Maxima auf. Es tritt nämlich dicht hinter F ein dunkler Streifen auf, der den dritten Theil von F bis G bedeckt. Ein zweiter Streifen erscheint im dritten Drittheil von F bis G und endet hinter G, ein dritter Streifen findet sich am Ende des Violett (KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe* u. s. w. S. 11; CHAUTARD, *A. ch.* [5] 3, 5; KRAUS, *J.* 1873, 154; PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160; 1875, 127; vrgl. SCHÖNN, *Fr.* 9, 327; GERLAND, RAUWENHOFF, *J.* 1871, 178; TIMIRIASEW, *J.* 1872, 137; POCKLINGTON, *J.* 1873, 156; SORBY, *J.* 1874, 157).

Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit Ligroïn, so geht vorzugsweise blaues Kyanophyll in das Ligroïn über, während im Alkohol gelbes Xanthophyll gelöst bleibt (SACHSSE). Demnach bestände das Blattgrün aus einem Gemisch eines blauen und grünen Farbstoffes, und zwar nach FRÉMY (*J.* 1877, 929) aus Kaliumkyanophyll und Xanthophyll. Chlorophyll ist äußerst unbeständig; seine alkoholischen Lösungen färben sich am Lichte braungelb, infolge von Oxydation (GERLAND, *J.* 1871, 186). Von Säuren, sogar organischen (Weinsäure u. a.), wird Chlorophyll zunächst in einen gelben und dann in einen blaugrünen Farbstoff zerlegt (FRÉMY, *A. ch.* [4] 7, 78; KRAUS). In den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet sich, nach PRINGSHEIM, ein gelber Farbstoff (Etiolin), der vielleicht identisch ist mit dem Xanthophyll des Chlorophylls. In den herbstlich gelben Blättern findet sich ein anderer gelber Farbstoff, der in Alkohol und Aether löslich ist und von Säuren smaragdgrün gefärbt wird (PRINGSHEIM). — Eigenschaften (Absorptionsspektra) der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe: SORBY, *J.* 1874, 157.

Chlorophyllan. Lässt sich durch einfache Lösungsmittel aus grünen Pflanzentheilen (Gras, Spinat, Kresse — aber auch aus grünem Winterkohl, den Nadeln von Pinus picea, den Blättern von Yucca recurvata und Y. gloriosa, Aucuba japonica — HOPPE, *H.* 4, 203) gewinnen, dürfte aber vielleicht schon ein Spaltungsprodukt des Chlorophylls sein (HOPPE, *H.* 3, 343; GAUTIER, *Bl.* 32, 499). — *Darstellung.* Die Darstellung des Chlorophyllans muss im Dunkeln geschehen. Grasblätter werden dreimal mit Aether 24 Stunden lang kalt extrahirt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Stehen Erythrophyll aus; die davon abfiltrirte Lösung wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich Krystalle ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und dann aus heißem Alkohol und hierauf aus Aether wiederholt umkrystallisirt (HOPPE). — Spinat- oder Kresseblätter werden zerrieben, der Brei durch wenig Soda neutralisirt und dann gepresst. Den Pressrückstand vertheilt man in Alkohol von 55% und presst ihn abermals. Er wird dann mit Alkohol von 83% ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle (15 g auf ein 1 l Lösung) vier bis fünf Tage lang in Berührung gelassen und die Kohle hierauf abfiltrirt und mit Alkohol (von 65%) gewaschen, um Chrysophyll zu entfernen. Durch Ligroïn wird endlich aus der Kohle das Chlorophyllan ausgezogen (GAUTIER). — Kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln; im durchfallenden Lichte braun gefärbt. Weich, wie Bienenwachs. Schmilzt im völlig trockenen Zustande oberhalb 110° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Färbt sich am Lichte langsam braungrün. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; löslich in CS_2. Die alkoholische Lösung fluorescirt roth, wie eine frisch bereitete Chlorophylllösung, ist aber nicht wie diese bläulichgrün, sondern olivengrün gefärbt. Die verdünnte alkoholische Chlorophyllanlösung (1 mg im Liter) zeigt den Absorptionsstreifen zwischen B und C; die Absorptionsbänder zwischen D und F sind viel dunkler und breiter wie in der Chlorophylllösung. — Bildet mit den Alkalien lösliche, mit allen übrigen Basen unlösliche Verbindungen. Giebt mit Reduktionsmitteln gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe u. a. Farbstoffe.

Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chlorophyllansäure (HOPPE, *H.* 5, 75). Beim Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Dichromatinsäure $C_{20}H_{34}O_3$. Wird von conc. Salzsäure in zwei Körper zerlegt, von denen der eine — $C_{19}H_{22}N_2O_3$ (?) — mit blaugrüner Farbe in der Säure gelöst bleibt und daraus durch Wasser oder Neutralisiren gefällt werden kann. Er ist olivengrün, löslich in Alkohol und Aether und giebt mit Alkalien lösliche, mit Erden grüne oder braune, unlösliche Verbindungen (G.). Zusammensetzung des Chlorophyllans:

C = 74,0%; — H = 9,8%; — N = 4,15%; — O = 10,33%; — Asche (Phosphate) = 1,75% (G.).
= 73,3%; — = 9,7%; — = 5,69%; — = 9,53%; — = 1,72% (H.).

Chlorophyllansäure. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorophyllan mit alkoholischem Kali (HOPPE, *H.* 5, 75). Nach einstündigem Kochen sättigt man die Lösung mit CO_2, löst den Niederschlag von Chlorophyllansäuresalz und K_2CO_3 in Wasser, fällt mit Baryumacetat und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure und Aether. — Blauschwarze, metallglänzende, rhomboëdrische Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die ätherische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, zwischen B und C. Das Kaliumsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol; das Baryumsalz löst sich sehr wenig in Wasser.

Chrysophyll. Ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (?) (HARTSEN, *J.* 1872, 797). Die Blätter von Mercurialis perennis und Ulmus halten im Frühjahr viel Chrysophyll, aber nicht im Herbste (HARTSEN, *J.* 1873, 843). — *Darstellung.* Die Blätter von Mercurialis perennis, Ulmus campestris, Aesculus hippocastanum u. a. werden mit starkem Alkohol ausgezogen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das ausgeschiedene Pulver wäscht man mit Ligroïn und krystallisirt es aus kaltem Alkohol um (HARTSEN, *J.* 1875, 827). — Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit Vitriolöl blau.

Erythrophyll. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chlorophyll, in den grünen Blättern und ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (BOUGAREL, *Bl.* 27, 442; HOPPE, *H.* 3, 343). — *Darstellung.* Pfirsichblätter werden mit Aether extrahirt und dann mit Alkohol übergossen und nach zweitägigem Stehen der Alkohol abgegossen (BOUGAREL). — Rothe Blättchen mit grünem Reflexe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich (mit gelbrother Farbe) in $CHCl_3$ und Benzol und mit rosenrother Farbe in CS_2.

13. Coleïn $C_{10}H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Coleus Verschaffeltii (CHURCH, *J.* 1877, 933). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit $BaCO_3$ versetzt, filtrirt, das Filtrat abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether oder Wasser gereinigt. — Purpurrothes Harz; unlöslich in Aether, schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

14. Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Curcumawurzel (von Curcuma longa und C. viridiflora — Indien, Java) (DAUBE, *B.* 3, 609; IWANOW, *B.* 3, 624; KACHLER, *B.* 3, 713; JACKSON, *B.* 14, 485). — *Darstellung.* Durch CS_2 oder durch Destillation mit Wasser wird aus der Curcumawurzel zunächst ein bei 240—250° siedendes Oel $C_{19}H_{14}O$ entfernt, dann durch Aether Curcumin ausgezogen, das man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt (IWANOW). — Man kocht die Wurzel mit Benzol aus, löst das auskrystallisirte Curcumin in kaltem Alkohol, fällt die Lösung mit alkoholischem Bleiacetat, unter Zusatz von etwas Bleiessig und zerlegt, den Niederschlag durch H_2S. Dem Schwefelblei wird das Curcumin durch Alkohol entzogen (DAUBE). — Das alkoholische Extrakt der Wurzel wird mit Aether, und der in Lösung gegangene Antheil mit NH_3 behandelt. Durch $CaCl_2$ werden aus der ammoniakalischen Lösung Beimengungen gefällt und dann durch HCl Curcumin niedergeschlagen (KACHLER). — Gelbe oder orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 172° (IWANOW); 177—178° (JACKSON). Löslich in 2000 Thln. Benzol (D.); löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit lebhaft rothbrauner Farbe (Nachweis von freien Alkalien durch Curcumapapier). Giebt mit Kalk und Baryt rothbraune, unlösliche Verbindungen. Bleiacetat bewirkt in einer alkoholischen Curcuminlösung einen feurig-rothen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_6$ (DAUBE). Curcumin wird durch Borsäurelösung, erst nach dem Trocknen, orangeroth gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht auf, verdünnte Alkalien verändern aber die Färbung in Blau (D.) (Reaktion auf Borsäure). Von verdünnter Salpetersäure wird Curcumin zu Oxalsäure oxydirt (D.); mit Chromsäuregemisch entsteht Terephtalsäure (IWANOW, *B.* 6, 197). — Verhalten gegen Natriumamalgam: KACHLER.

15. Der Farbstoff der auf Teichen oft dicke, ziegelrothe Schichten bildenden **Euglena sanguinea** ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit granatrother Farbe. Er

scheidet sich aus heifsem Alkohol in granatrothen Oktaëdern ab. Sehr leicht löslich in Terpentinöl; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe (WITTICH, *J.* 1864, 565).

16. Gallenfarbstoffe. Aus menschlichen Gallensteinen isolirte STÄDELER (*A.* 132, 325) vier Farbstoffe, indem er die Gallensteine zunächst durch Aether von Cholesterin und Fett befreite, dann mit heifsem Wasser und $CHCl_3$ wusch und nun die zum Theil an Basen (CaO) gebundenen Farbstoffe durch verd. Salzsäure in Freiheit setzte. Siedendes Chloroform löste jetzt Bilirubin und Bilifuscin auf, die sich durch Alkohol trennen liefsen (Bilirubin wird davon nicht gelöst); dem Rückstande konnte durch Alkohol Biliprasin entzogen werden und es blieb Bilihumin zurück. Dieselben Gallenfarbstoffe sind auch in anderen Gallensteinen zum Theil nachgewiesen worden. Charakteristisch für die Farbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure (GMELIN'sche Gallenreaktion). Versetzt man eine Lösung derselben mit einer conc. wässrigen Natriumnitratlösung und läfst vorsichtig Vitriolöl darunter fliefsen, so entsteht erst eine grüne, dann blaue, dann violette, dann rothe und zuletzt eine gelbe Färbung (FLEISCHL, *Fr.* 15, 502). Viel leichter gelingt die Reaktion unter Anwendung von Bromwasser (MALY, *J.* 1868, 825; 1869, 817).

Die Gallenfarbstoffe sind als Zersetzungsprodukte des Blutfarbstoffes zu betrachten. Wird Hunden eine Hämoglobinlösung in die Venen eingespritzt, so treten im Harne Gallenpigmente auf (TARCHANOW, *J. Th.* 1874, 305). — Aus Hämoglobin entsteht durch Reduktion Biliverdin.

Nachweis von Gallenstoffen im Harn: ULTYMANN, *Fr.* 15, 523. — Die Färbung der Vogeleier rührt nicht von Gallenfarbstoff her (CAPRANICA, *G.* 11, 430; vrgl. dagegen L. LIEBERMANN, *B.* 11, 606).

1. **Bilirubin** $C_{32}H_{36}N_4O_6$. *Vorkommen.* Findet sich constant im Serum des Pferdeblutes, nicht aber in dem von Menschen- oder Rindsblut (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 129). — *Darstellung.* Man verwendet am besten Ochsengallensteine, die sehr häufig ganz aus Bilirubinkalk bestehen (MALY, *A.* 175, 76). Man verfährt wie oben, verdampft die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Aether, löst ihn dann in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (STÄDELER). — Wird durch Fällung als amorphes, orangefarbenes Pulver erhalten. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether und wenig mehr in Alkohol; löslich in CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$ (löslich in 586 Thln. $CHCl_3$ — THUDICHUM, *Z.* 1868, 555). Scheidet sich aus den Lösungen in dunkelrothen Krystallen ab. Leicht löslich in Alkalien mit orangerother Farbe, die bei starker Verdünnung gelb wird. (Ursache der Färbung bei Gelbsucht.) Löst sich in kaltem Vitriolöl mit bräunlicher Farbe; durch Wasserzusatz werden aus der Lösung grüne Flocken von Cholothallin $C_8H_{11}NO_3$ gefällt (THUDICHUM, *A.* 181, 253). Durch Oxydationsmittel geht Bilirubin zunächst in Biliverdin und zuletzt in Choletelin über. Versetzt man eine alkalische Bilirubinlösung mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt dann conc. Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, hinzu, so tritt die GMELIN'sche Gallenreaktion sehr schön ein (STÄDELER). Von Natriumamalgam wird Bilirubin zu Hydrobilirubin reducirt. — $Ca.C_{32}H_{34}N_4O_6$. Findet sich in den menschlichen Gallensteinen und denen der Ochsen. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Bilirubinlösung mit $CaCl_2$ in voluminösen, rostfarbenen Flocken erhalten, die beim Trocknen eine metallglänzende, dunkelgrüne Masse bilden und beim Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver geben. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (STÄDELER). — Das Silbersalz bildet bräunlich-violette Flocken, die sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzen (ST.). Nach THUDICHUM (*Z.* 1868, 555; *J.* 1875, 882 u. *A.* 181, 259) kommt dem Bilirubin nicht die von STÄDELER und MALY gegebene Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ zu, sondern die Formel $C_9H_9NO_2$. Derselbe hat folgende Salze des Bilirubins dargestellt: $Ca(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ca(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Zn(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Pb.C_9H_7NO_2$; — $Ag.C_9H_8NO_2 + H_2O$; — $Ag_2.C_9H_7NO_2$.

Trichlorbilirubin $C_9H_6Cl_3NO_2$ und **Tetrachlorbilirubin** $C_9H_5Cl_4NO_2$ entstehen beim Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit Chlor (THUDICHUM, *J.* 1875, 882).

Monobrombilirubin $C_9H_8BrNO_2$ ist das erste Produkt der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. Es ist blau. Durch mehr Brom entsteht **Dibrombilirubin** $C_9H_7Br_2NO_2$, ein violetter Körper, der sich in Alkohol mit violetter und in Vitriolöl mit Purpurfarbe löst (THUDICHUM). Beide Bromderivate gehen bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder Aether oder beim Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser über in **Hydrobrombilirubid** C_9H_8BrNO. Dieser grüne Körper, sowie das ebenfalls grüne **Hydrobrombilirubidbilirubin** $C_9H_8BrNO.C_9H_9NO_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von HBr auf Bilirubin (THUDICHUM, *A.* 181, 253).

Tribrombilirubin $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ entsteht nach MALY (*A.* 181, 106) beim Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Bilirubin. Es ist ein dunkel blaugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether mit dunkelblauer Farbe, wenig in CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich beim Stehen oder in der Wärme und hält dann Biliverdin. Wird von Natriumamalgam in Hydrobilirubin übergeführt.

Choletelin $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (?). *Darstellung.* Man behandelt in Alkohol suspendirtes Bilirubin mit salpetriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser (MALY, *J.* 1869, 817). — Braunes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

2. **Hydrobilirubin** (Urobilin) $C_{32}H_{40}N_4O_7$. *Vorkommen.* Findet sich im Harn, in Menschen- und Hundegalle (JAFFÉ, *Z.* 1869, 666), in den Fäces (JAFFÉ, *J. Th.* 1871, 230). Nach DISQUÉ (*H.* 2, 271) findet sich Hydrobilirubin nicht im normalen Harn, wohl aber im pathologischen. Normaler Harn enthält ein Reduktionsprodukt des Hydrobilirubins, das sich zum Theil schon an der Luft in Bilirubin verwandelt. — *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bilirubin mit Natriumamalgam (MALY, *A.* 163, 77; vrgl. dagegen THUDICHUM, *A.* 181, 256). Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Haematoporphyrin, resp. von Haemoglobin oder Haematin, mit Zinn und Salzsäure (HOPPE, *B.* 7, 1065). — Rothbraunes Pulver mit grünem Reflex. Wenig löslich in Wasser mit röthlicher Farbe, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Löst sich mit gelbrother Farbe in $CHCl_3$; sehr leicht und mit brauner Farbe in Alkalien und Erden. Verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit den Oxyden der schweren Metalle schwer- oder unlösliche Salze. Die Lösung des Hydrobilirubins in wässrigem Alkohol zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F, bei starker Concentration über F hinaus. Durch Zusatz von NH_3 verschwindet der Streifen, erscheint aber auf Zusatz von etwas $ZnSO_4$ wieder und ist dann nur etwas nach links gerückt (MALY). Die mit Zinksalz versetzte ammoniakalische Lösung ist granat- bis rosenroth gefärbt und fluorescirt mit grüner Farbe. Hydrobilirubin giebt nicht die GMELIN'sche Gallenreaktion; von Bromwasser wird es entfärbt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn und HCl geht es in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das keine Absorptionsstreifen, aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säure, wieder in Hydrobilirubin übergeht. — $Zn_3(C_{32}H_{37}N_4O_7)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydrobilirubin in Barytwasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt dann mit $ZnCl_2$ (MALY). — Dunkelrother, flockiger Niederschlag. — Durch Fällen mit NH_3 und Zinklösung entsteht ein voluminöser, dunkelrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht in NH_3 löst. (Durch Darstellung dieses Niederschlages kann Hydrobilirubin aus dem Harn abgeschieden werden). — Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. a. Lösungen entstehen braune Niederschläge.

3. **Biliverdin** $C_{32}H_{36}N_4O_8$. Ist wahrscheinlich in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es entsteht bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Bilirubin an der Luft (STÄDELER) und kann auch durch Eintragen von PbO_2 in die alkalische Lösung erhalten werden, sowie durch Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit alkoholischer Bromlösung (MALY, *Z.* 1869, 365). Entsteht durch Behandeln von Tribrombilirubin mit Alkalien (MALY, *A.* 181, 124). (MALY giebt hier dem Biliverdin die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_9 = C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6 + 3KHO—3KBr$). — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol mit saftgrüner Farbe. Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und etwas NH_3 einen dunkelgrünen Niederschlag. Auf Zusatz von HNO_3 wird die alkoholische Lösung blauviolett, roth und schliesslich gelb. In alkalischer Lösung oxydirt sich das Biliverdin weiter zu Biliprasin. Reduktionsmittel wirken leicht ein, ohne aber Bilirubin zu regeneriren (vrgl. THUDICHUM, *J.* 1876, 935).

Dibrombiliverdin $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Bilirubin mit Brom (THUDICHUM, *J.* 1876, 935). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; löslich in Natronlauge und daraus durch Essigsäure fällbar.

4. **Bilifuscin** $C_{16}H_{10}N_2O_4$. *Darstellung.* Siehe Gallenfarbstoffe (S. 1870). Die alkoholische Lösung des Bilifuscins wird verdunstet, der Rückstand mit Aether und dann mit $CHCl_3$ gewaschen und endlich in Alkohol gelöst (STAEDELER). — Fast schwarze, glänzende Masse, die zerrieben ein dunkelbraunes Pulver bildet. Fast unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$ (die ursprüngliche Löslichkeit in $CHCl_3$ rührt von den mit gelösten Fettsäuren her); sehr leicht löslich in Alkohol und Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Giebt mit Salpetersäure die GMELIN'sche Gallenreaktion. In der ammoniakalischen Lösungen bewirkt $CaCl_2$ einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag.

Von diesem Bilifuscin verschieden ist ein von SIMONY (*J.* 1876, 935) aus Leichengalle dargestelltes Bilifuscin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit brauner, ins Olivengrüne ziehenden Farbe. Es giebt nicht die GMELIN'sche Reaktion.

5. **Biliprasin** $C_{16}H_{22}N_2O_6$ (?). *Darstellung.* Das durch Alkohol aus den Gallensteinen ausgezogene Biliprasin wird durch Waschen mit Aether und $CHCl_3$ gereinigt (STAEDELER). — Fast schwarze, glänzende Masse; giebt zerieben ein grünlich schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe; die

zweiten in der Mitte zwischen F und G. Verhält sich gegen HNO_3 und H_2SO_4 wie Vitellorubeïn.

21. Luteolin $C_{12}H_8O_5 + 1^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Wau, der aus Reseda luteola bereitet wird (MOLDENHAUER, *A.* 100, 180; SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1861, 707). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol (von 50 %) zugesetzt ist, ausgekocht, der Auszug heifs filtrirt und eingekocht. Das ausgeschiedene Luteolin löst man in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, gießt die Lösung in Wasser und kocht (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 602). Man reinigt das Luteolin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol (MOLDENHAUER). Wässriges Glycerin eignet sich gut zum Krystallisiren des Luteolins (R.). — Kleine, gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ und den Rest des Krystallwassers bei 150° (SCHÜTZENBERGER, PARAF). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung oberhalb 320° (M.). Sublimirbar. Löslich in 14000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Wasser; in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether (M.). Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber Farbe; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt freies Luteolin zurück. Wird von HNO_3 leicht zu Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Protokatechusäure (R.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine grüne und mit mehr Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. — $PbO.C_{12}H_8O_5$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Luteolinlösung mit alkoholischem Bleiacetat erhalten (SCHÜTZENBERGER, PARAF).

22. Melanin. *Vorkommen.* Als Ueberzug auf der Choroidea des Auges (SCHERER, *A.* 40, 63). — *Darstellung.* Von der mit Wasser gewaschenen Choroidea wird das Pigment mit einem feinen Pinsel, unter Wasser, abgestreift. Den abgesetzten Farbstoff filtrirt man durch Leinwand, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Aether. — Das noch 9,8 % Asche enthaltende Melanin hielt, nach Abzug der Asche, C = 56,9%; H = 6,0 %; N = 13,8 %.

Für das aus den schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses ausgeschiedene **Melanin** fand DRESSLER (*J.* 1866, 722) die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$. Es war unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und schwefelsäurehaltigem Alkohol; quoll in Wasser auf und löste sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Der schwarze Farbstoff der dunklen **Haare** und **Vogelfedern** entspricht, nach dem Reinigen durch alkoholisches Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure, der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_8$ (HODGKINSON, SORBY, *J.* 1876, 936). Derselbe wird von verdünnten Säuren und Alkalien, nicht verändert. Brom wirkt ein unter Bildung mehrere Verbindungen, von denen eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt.

23. Orseille, Persio, Lackmus (KANE, *A.* 39, 25). Diese 3 Farbstoffe werden durch Gährung aus verschiedenen Flechten gewonnen. Die Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gährung, in Gegenwart von Ammoniak, zerfallen. Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$, das sich, bei Gegenwart von NH_3, an der Luft zu rothem Orceïn oxydirt. Da in den Flechten verschiedene Säuren vorkommen, so ist auch das Handelsprodukt für gewöhnlich ein Gemenge von mehreren Farbstoffen.

Orseille wird besonders aus Roccella und Lecanora-Arten bereitet (Rocc. tinctoria *D. C.* — Canarische Inseln, Ostindien, am Cap, Süd- und Centralamerika, Senegambien; R. phycopsis *Ach.* — Mittelmeerküsten; R. fuciformis *Ach.* — Mittelmeer, Westeuropa; R. Montagnei *Bel.* — Angola, Madagaskar, Ostindien, Java). Die Flechten wachsen theils auf Bäumen, theils an Felsen an der Meeresküste. Sie werden gemahlen und mit gefaultem Harn oder mit Ammoniaklösung übergossen und bleiben einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch noch Kalk und Alaun zugesetzt: Letzterer (und ebenso As_2O_3) um Fäulniss zu verhindern.

Aus der Orseille isolirt KANE Orceïn, Azoerythrin und Erythroleïnsäure. **Azoerythrin** ist rothbraun, pulverig, nicht schmelzbar; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. — Die **Erythroleïnsäure** ist halbflüchtig, löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser; sie löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Persio (Cudbear, rother Indigo) wird hauptsächlich in Schottland aus Lecanora-Arten bereitet (L. parella, L. tartarea).

Lackmus wird hauptsächlich in Holland aus Roccella-, Lecanora- und Variolaria-Arten bereitet, die in Schweden, Norwegen, auf den canarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres gesammelt werden. Lackmus wird durch eine viel längere Gährung gebildet als Orseille, auch setzt man dem Gemisch anfangs noch Potasche und kohlensaures Ammoniak zu. Ist die Masse violett geworden, so wird sie, nach Zusatz von Kalk, Potasche und Harn, wieder einige Wochen der Fäulniss überlassen. Man mischt

dann Kreide und Gyps hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse kleine Tafeln.

Aus dem Lackmus isolirte KANE: Erythroleïn, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, und zwar besteht die Hauptmasse aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an NH_3, Kali und Kalk.

Erythroleïn ist halbflüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rother, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Erythrolitmin scheidet sich aus heifsem Alkohol in weichen, tiefrothen Krystallkörnern ab. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in concentrirter (nicht in verdünnter) Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit NH_3 blau, ohne gelöst zu werden.

Azolitmin ist ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus).

Spaniolitmin ist hellroth, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien gebläut.

Durch 4—5-tägiges Digeriren von Orcin mit (1 Thl.) wässrigem Ammoniak, 5 Thln. Wasser und 25 Thln. krystallisirter Soda bei 60—80° soll sich nach LUYNES (*J.* 1864, 551) der **blaue Farbstoff** des Lackmus rein darstellen lassen. Er wird aus der blauvioletten, alkalischen Flüssigkeit durch HCl gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit weinrother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Er löst sich leicht in Aether mit gelber und in Alkohol mit rother Farbe. In Benzol und CS_2 ist er unlöslich.

WARTHA (*B.* 9, 217) fand im käuflichen Lackmus Indigo, der wahrscheinlich absichtlich zugesetzt war (oder aus dem Harn stammte?). Durch kalten Alkohol entfernte W. aus Lackmus einen rothen Farbstoff aus, der sich indifferent gegen Säuren zeigte. Wasser zog nun Lackmusblau, mit einem anderen Körper gemengt, aus. Durch Verdunsten des wässrigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, welcher sich mit NH_3 purpurroth färbt. Es bleibt jetzt der reine, gegen Alkalien u. s. w. höchst empfindliche Lackmusfarbstoff als ein braunes Pulver zurück, das sich in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löst und durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden gebläut wird.

Die Lackmusfarbstoffe sind leicht kenntlich an ihren Absorptionsspektren (*H. Vogel, Praktische Spektralanalyse* (1877), S. 269). Aus einer angesäuerten Lackmuslösung wird durch Aether, oder leichter durch Fuselöl, der Farbstoff extrahirt. Die ätherische Lösung ist gelb und löscht die linke Seite des Spektrums bis $E^1/_2 D$ aus. Ein Tropfen NH_3 färbt die Lösung blau, unter Bildung eines Absorptionsstreifens, der von d an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Beim Schütteln mit Wasser geht die blaue Farbe in das Wasser über und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen auf D. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelroth und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein (Nachweis von Lackmus im Wein).

Wässerige Auszüge des rohen Lackmus schimmeln bald und entfärben sich, wenn sie in verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden. Lässt man Luft frei hinzutreten, so erfolgt Oxydation und die Blaufärbung tritt wieder ein. — Lackmus wird in der Färberei nicht benutzt; man verwendet ihn in chemischen Laboratorien (Darstellung von Lackmuspapier), zum Färben von Wein oder Essig, Bläuen der Wäsche u. s. w.

Nachweis von Orcin liefernden Flechten. Man kocht die Flechte einige Minuten lang mit 5-procentiger Kalilauge, giefst die klare Lösung ab, fügt $CHCl_3$ hinzu und erwärmt 10 Minuten lang. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt die Lösung eine starke grüngelbe Fluorescenz (s. Orcin) (H. SCHWARZ, *B.* 13, 543).

24. Palmellin. *Vorkommen.* In einer Alge Palmella cruenta (PHIPSON, *J.* 1879, 903). — Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Dichroïtisch. Hält Eisen und Stickstoff. Giebt ein Absorptionsspektrum mit 2 schwarzen Bändern. Wird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen coagulirt. Fault leicht. Gleicht dem Hämoglobin.

25. Punicin. Ist der Farbstoff des Purpurs der Alten. Er entsteht aus dem farblosen Safte von Muscheln der Purpurschnecke (Purpura lapillus, P. haemastoma, Murex-Arten) — an der Sonne (LACAZE-DUTHIERS, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie* 1860, 488). Eine Absorption von Sauerstoff findet hierbei nicht statt (SCHUNCK, *B.* 12, 1359). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; wenig löslich in siedendem Benzol oder Eisessig, leicht in kochendem Anilin. Die Lösung in Anilin hat einen breiten Absorptionsstreifen zwischen C und D, jene in Vitriolöl einen solchen zwischen D und E (SCH.). Sublimirt in metallglänzenden Krystallen.

26. Pyocyanin. *Vorkommen.* Im blauen Eiter (FORDOS, *J.* 1860, 596; LÜCKE, *J.* 1863, 658). — *Darstellung.* Das Verbandleinen wird mit Wasser, dem einige Tropfen NH_3 zugesetzt sind, digerirt, die wässrige Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt und Letzterem das Pyocyanin durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen. Die rothe Lösung wird mit $BaCO_3$ gesättigt und die nun wieder blau gewordene Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt. Man lässt das Chloroform an der Luft verdunsten und entfernt aus dem auskrystallisirten Pyocyanin einen gelben Farbstoff durch Aether (FORDOS, *J.* 1863, 657). — Blaue Prismen oder Nadeln, die beim Aufbewahren grün oder gelbgrün werden und dann an Aether einen gelben Farbstoff abgeben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun und Bleizucker gefällt.

27. Farbstoff der Blumenblätter von **Rosa gallica.** *Darstellung.* Die mit Aether erschöpften Blumenblätter werden mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (SENIER, *J.* 1878, 970). — Liefert mit Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. — $Pb_3.C_{21}H_{29}O_{30}$.

28. Rottlerin $C_{11}H_{10}O_3$. *Vorkommen.* In dem Bandwurmmittel Kamala, das durch Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der Rottlera tinctoria *Roxb.* erhalten wird. (Dient in Ostindien zum Färben der Seide) (ANDERSON, *J.* 1855, 669). Das Rottlerin wird daraus durch Aether ausgezogen. — Gelbe, seideglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem. Löslich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Bleizucker. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Nach LEUBE (*J.* 1860, 562) werden aus der Kamala durch Aether 2 Harze ausgezogen, die sich durch kalten Alkohol trennen lassen. Das darin leicht lösliche Harz $C_{15}H_{18}O_4$ schmilzt bei 80°, das schwer lösliche Harz $C_8H_{10}O_5$ schmilzt bei 191°. Beide Harze sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe.

29. Rubidin. *Vorkommen.* In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothen Rüben (A. und G. DE NEGRI, *J.* 1879, 904). — Rothe Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Die Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Wird durch NH_3 nicht verändert. Wird durch H_2SO_4 oder HNO_3 blau.

30. Santalin (Santalsäure) $C_{15}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im rothen Sandelholze (von Pterocarpus santalinus) (MEIER, *J.* 1847/48, 784; WEYERMANN, HÄFFELY, *A.* 74, 226). — *Darstellung.* Man zieht Sandelholz mit Aether oder Weingeist aus, verdunstet den Auszug, kocht den Rückstand mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt mit alkoholischem Bleiacetat. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit etwas Weingeist und verdünnter Schwefelsäure zerlegt (MEIER). — Rothe, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol mit blutrother Farbe; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Bildet mit Kalk und Baryt fast unlösliche Verbindungen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2$ (bei 100°). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Santalins mit $BaCl_2$ (W., H.). — $PbO.C_{15}H_{14}O_5$ (bei 100°) (W., H.).

In den wässrigen Auszug des Sandelholzes sollen nach MEIER übergehen: Santalid, Santalidid, Santaloid, Santaloidid und in den alkoholischen, außer dem Santalin, noch Santaloxyd. WEYERMANN und HÄFFELY gelang die Darstellung all' dieser Körper nicht.

FRANCHIMONT (*B.* 12, 14) erhielt das Santalin nach diesem Verfahren nur amorph. In größerer Menge war dasselbe im Caliaturholze enthalten. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{17}H_{16}O_6$. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Resorcin. Beim Erhitzen mit sehr concentrirter Salzsäure auf 150—180° entweicht (1 Mol.) Methylchlorid, und es entstehen zwei in HCl unlösliche Körper (von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich ist; der darin lösliche Körper entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$) und ein in der Säure löslicher, krystallisirter Körper. Mit HNO_3 giebt das Santalin $C_{17}H_{16}O_6$: Oxalsäure und eine Nitrosäure. Reduktionsmittel (Zn und HCl, Zinkstaub und Kalilauge) wirken nicht ein. Mit HJ entsteht CH_3J. Eine alkalische Chamäleonlösung liefert Oxalsäure, Essigsäure und Vanillin (?).

Santal $C_8H_6O_3 + {}^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Gemahlenes Sandelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag abgepresst, getrocknet und mit Aether extrahirt. Der Aether zieht anfangs Santal aus und dann einen Körper $C_{14}H_{12}O_4$. Man verdunstet den Aether, setzt zum Rückstand Alkohol und lässt an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (WEIDEL, *Z.* 1870, 83).

— Farblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol u. s. w. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwer in NH_3. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

Dibromsantal $C_8H_4Br_2O_3$. Kleine Krystallkörner, in Alkohol schwer löslich (WEIDEL).

Körper $C_{14}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Siehe Santal (WEIDEL). — Zinnoberrothes Krystallpulver mit grünem Metallglanze. Schwer löslich in heißem Weingeist, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violettrothe Niederschläge.

Pterocarpin $C_{20}H_{16}O_6$. *Darstellung.* 500 Thle. Sandelholz werden mit 150 Thln. gelöschten Kalkes gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol (von 85%) und krystallisirt das aus dem Alkohol sich ausscheidende Pulver aus Aether um (CAZENEUVE, *Bl.* 23, 97). — Seideglänzende Büschel. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in kalter Salpetersäure mit smaragdgrüner Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Glukose (?).

31. Tectonerythrin. *Vorkommen.* In der „Rose", d. h. dem rothen, warzigen Fleck über den Augen des Auer- und Birkhahnes (WURM, *J.* 1872, 842). — Wird aus der „Rose" durch $CHCl_3$ ausgezogen. Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Chlorwasser entfärbt; färbt sich mit Vitriolöl indigblau und dann schwarz (WURM, *J.* 1875, 885).

In verschiedenen Schwämmen (namentlich Suberites domuncula, Sub. massa, Sub. lobatus) hat KRUKENBERG (*J. Th.* 1879, 268) einen rothen Farbstoff aufgefunden, der sich ganz wie Tectonerythrin verhält. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Glycerin, Terpentinöl und besonders in Alkohol u. s. w. Diesem rothen Farbstoff scheint ein besonderes Absorptionsspektrum zuzugehören.

32. Uromelanin $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$. *Vorkommen.* Im Harne (THUDICHUM, *J.* 1868, 828). — Glänzende, schwarze, brüchige Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Alkalien. Giebt mit Chlor ein braunes, in Alkohol lösliches Substitutionsprodukt $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge.

33. Urorubrohämatin $C_{34}H_{31}N_4FeO_7 + 8H_2O$. *Vorkommen.* Fand sich, neben Urofuscohämatin, im Harne eines an Lepra Leidenden (BAUMSTARK, *B.* 7, 1170). — *Darstellung.* Man unterwirft den Harn der Dialyse, löst den Inhalt des Dialysators in Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. Hierdurch wird Urofuscohämatin gefällt, während Urorubrohämatin gelöst bleibt. Wird die saure Lösung dialysirt, so fällt auch das Urorubrohämatin aus. — Blauschwarze Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Salzlösungen. Löslich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Alkaliphosphaten und daraus durch Säuren nicht fällbar. Wird die mit Säure übersättigte alkalische Lösung dialysirt oder zur Trockne verdampft, so scheidet sich das Urorubrohämatin aus. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe, in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung mit rother Farbe. Liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol. Zeigt in saurer Lösung ein schmales Band vor D und ein breites hinter D; in alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites rechts von F und eins rechts von G.

Urofuscohämatin $C_{34}H_{37}N_4O_5 + 8H_2O$. *Darstellung.* Siehe Urorubrohämatin. — Schwarzes, glänzendes Pech. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren, NaCl, salzsaurer Kochsalzlösung. Löslich in Alkalien, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien mit brauner Farbe und daraus durch Säuren in braunen Flocken fällbar. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe. Liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol. In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

34. Farbstoff der **Weintrauben** und des (Roth-) Weines (Önolin). In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene säureartige, zum Theil an Eisenoxydul gebundene Farbstoffe enthalten. Dieselben entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaltenen Gerbstoffe (GAUTIER, *Bl.* 32, 103).

Carignanetrauben (aus Roussillon) $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Die ausgepressten rothen Traubenhülsen (von frischen Trauben) werden mit Alkohol (von 85%) ausgezogen, in die alkoholische Lösung Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag, nach dem Trocknen bei 60°, mit Aether behandelt, welcher vorher mit Salzsäuregas gesättigt worden ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Aether und zieht nun das freie Önolin durch Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt (GLÉNARD, *J.* 1858, 476; GAUTIER).

— Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit carminrother Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Önoglucin $C_6H_6O_3$.

Dieselbe Weinsorte enthält einen **blauen Farbstoff** $C_{63}H_{60}N_2O_{30}$.Fe, den man durch partielles Neutralisiren des Weins mit Soda und Fällen mit NaCl als indigblaues Pulver erhalten kann. Das Eisen ist darin als Oxydul enthalten. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Aether erhält man die freie, rothgefärbte Säure.

Der Farbstoff der **Grenachetrauben** (aus Roussillon) $C_{23}H_{22}O_{10}$ ist ein violettrothes Pulver.

Für technische Zwecke lässt sich Oenolin vortheilhaft aus Weinhefe gewinnen, die man mit Kalkmilch versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt. Der Alkohol hinterlässt beim Verdampfen das Oenolin als schwarzes Pulver. Dasselbe wird zum Färben des Weins benutzt (VARENNE, *Bl.* 29, 109).

35. Xylindeïn. *Vorkommen.* Im grünen Holze, das sich unter dem pathologischen Einflusse von Peziza aeruginosa im absterbenden Holze der Buche, Eiche und Birke bildet (ROMMIER, *Z.* 1868, 253; LIEBERMANN, *B.* 7, 1102). — *Darstellung.* Man zieht das Holz mit kaltem Phenol aus und fällt die Lösung mit Alkohol oder Aether (L.). — Krystallisirt aus warmem Phenol in kleinen, stark kupferglänzenden, blauen, vierseitigen Plättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit grasgrüner, in Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Zusammensetzung: C = 65,5 %; H = 4,7 %; N = 1,0 % (L.).

Künstlich dargestellte Farbstoffe. Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Constitution noch nicht erforscht ist. Eine vollständige Zusammenstellung (mit Literaturnachweis) der künstlich dargestellten Farbstoffe findet sich in: R. MEYER, „Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe." Braunschweig, 1880.

Die Bildung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen knüpft sich an folgende Bedingungen (O. WITT, *B.* 9, 522). 1. Die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe. Im Nitrobenzol oder Nitrophenol ist NO_2 das Chromophor. Bei den Nitroderivaten des Diphenylamins wächst die färbende Kraft mit steigender Zahl von Nitrogruppen. Azobenzol ist wohl gefärbt, aber kein Farbstoff. Dahingegen sind Oxy-, Amido- und besonders Triamidoazobenzol Farbstoffe. — 2. Das Chromophor äufsert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Nitranilin und die Nitrophenole sind blassgelb gefärbt, ihre Salze sehr stark (orangeroth) gefärbt; Rosanilin ist farblos, seine Salze intensiv gefärbt, Im Alizarin bildet die $(CO)_2$-Gruppe das Chromophor; das freie Alizarin ist viel weniger gefärbt als seine Salze (Lacke). Erhöhen wir die „salzbildende Kraft" des Alizarins durch Einführung von NO_2, NH_2, OH (Purpurin), so steigt auch das Färbevermögen. — 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen „Salze" beständiger sind. Fluoresceïn ist ein unsolider Farbstoff seiner schwach sauren Natur wegen. Durch Eintritt von Brom entsteht der intensive, beständige Farbstoff, das Eosin. — 4. Diejenigen Farbstoffe, welche eine correspondirende Anzahl von NH_2- oder OH-Gruppen besitzen, sind meist gleich gefärbt, z. B. Trinitrophenol und Trinitranilin, Alizarin und Diamidoanthrachinon, Rosanilin und Rosolsäure. — In der Reihe der Rosanilinfarbstoffe ist die Triphenylmethangruppe die Trägerin des farbstoffbildenden Elementes. Während Rosolsäure und die Phtaleïne gefärbt sind, ist das Oxydibenzophenon farblos (DÖBNER, *B.* 13, 614).

1. Aldehydgrün $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. *Darstellung.* 4 Thle. Fuchsin werden in 2 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und, nach Zusatz von 16 Thln. Aldehyd, so lange im Wasserbade erhitzt, bis ein Tropfen der Mischung mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser rein blau färbt. Dann gießt man die Mischung in eine kochende Lösung von 48 Thln. Natriumhyposulfit in 3000 Thln. Wasser, lässt absetzen und filtrirt die grüne Lösung (REIMANN, *J.* 1869, 1164). — Durch Versetzen mit NaCl oder Tannin kann der Farbstoff gefällt werden. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Alkohol und fällt mit Aether (HOFMANN, *B.* 3, 761). $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_4O + 2H_2S = C_{22}H_{27}N_3S_2O$. — Amorphe, grüne Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

2. Anilinbraun. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. geschmolzenem Anilinblau (oder Anilinviolett) mit 4 Thln. wasserfreiem, salzsaurem Anilin auf 240° (DE LAIRE, *J.* 1863, 785). Ein anderer Farbstoff entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Ameisensäure und ½ Thl. Natriumacetat erst für sich auf 140° und dann mit 3 Thln. Anilin (WISE, *J.* 1868, 906). JACOBSEN (*J.* 1865, 857) erhielt „Anilinbraun" durch Erhitzen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. Pikrinsäure auf 140°. — Ein ähnliches Braun entstand beim Erhitzen von Anilin mit Ammoniumchromat, unter nachherigem Zusatz von Ameisensäure.

3. Anilingelb s. Amidoazobenzol S. 972.

4. Anilingrau. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anilinviolett mit Aldehyd (P. und E. DEPOUILLY, *J.* 1866, 906).

Ein anderes Grau — **Mureïn** — entsteht durch Vermischen der Lösungen von salzsaurem Anilin, $K_2Cr_2O_7$ und Eisenvitriol (CARVÈS, THIRAULT, *J.* 1867, 964). Wahrscheinlich bildet sich dasselbe Grau beim Erhitzen von 1 Thl. Anilin mit 5 Thln. flüssiger Arsensäure (BLOCH, *J.* 1869, 1165).

5. Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$(?) = $5C_6H_5N$. LIGHTFOOT (*J.* 1864, 819) erhielt zuerst Anilinschwarz durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid. KÖCHLIN (*J.* 1865, 858) ersetzte das Kupferchlorid durch rothes Blutlaugensalz; PARAF-JAVAL (*J.* 1868, 990) durch Chromdioxyd. Später fand LIGHTFOOT (*J.* 1872, 1076), dass Vanadinsalze noch viel geeigneter zur Darstellung von Anilinschwarz sind, als Kupferchlorid. Aehnlich verhalten sich Cersulfat (KRUIS, *J.* 1874, 1217) und $KMnO_4$ (R. MEYER, *B.* 9, 141). Auch durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Anilinsalze kann Anilinschwarz bereitet werden (COQUILLON, *J.* 1875, 1180; 1876, 1202). Das durch Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin am + Pole abgeschiedene Anilinschwarz ist nach GOPPELSRÖDER (*J.* 1876, 702) $C_{24}H_{21}N_4Cl = (C_6H_5N)_4.HCl$. Dem rohen Produkte werden durch Wasser, Alkohol, Aether und Benzol fremde, farbstoffartige Beimengungen entzogen. Durch Kalilauge erhält man aus dem Salze die freie Base, welche schwarz, metallglänzend, krystallinisch ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol; einsäurig. (Vrgl. GÖPPELSRÖDER, *J.* 1877, 1237; RHEINECK, *J.* 1872, 1076).

Das durch $KClO_3$ und Kupfersalze u. s. w. aus Anilin erhaltene Anilinschwarz ist augenscheinlich mit dem durch Elektrolyse bereiteten identisch. Die Basis in demselben ist $(C_6H_4N)x$, verbunden mit wechselnden Mengen Säure. — Nach AL. MÜLLER (*J.* 1871, 1110) erhält man dieses Schwarz durch Erwärmen einer Lösung von 20 g $KClO_3$, 16 g NH_4Cl, 30 g Kupfervitriol und 40 g salzsauren Anilins in 500 ccm Wasser auf 60°. Durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird dem Niederschlag ein brauner Farbstoff entzogen (NIETZKI, *B.* 9, 617). Derselbe löst sich in warmem Anilin mit blauer Farbe und wird daraus durch HCl gefällt. Er löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, und Wasser fällt aus der Lösung das Sulfat in grünen Flocken. Bei 100° getrocknet entspricht das Anilinschwarz der Formel $(C_6H_5N)_3.HCl$; das im Vacuum getrocknete Salz ist $(C_6H_5N)_5.2HCl$. Trocknet man bei höherer Temperatur (110—160°), so verliert das Anilinschwarz fortwährend HCl (NIETZKI, *B.* 11, 1094). Bei längerem Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen p-Phenylendiamin und p-Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (NIETZKI, *B.* 11, 1097).

• **Diacetylanilinschwarz** $C_{34}H_{29}N_5O_2 = C_{30}H_{23}(C_2H_3O)_2N_5$. *Bildung.* Beim Kochen der freien Base des Anilinschwarzes mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* 11, 1096). — Hellgraues Pulver, ganz unlöslich in Anilin und Vitriolöl.

Sulfonsäure des Anilinschwarzes. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Anilinschwarz mit rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (NIETZKI, *B.* 9, 690). — Schwarzgrüne Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Löslich in Alkalien. Die Salze sind amorph, schwarz, meist unlöslich.

Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$. *Bildung.* Bei 6—8tägigem Erhitzen von essigsaurem Anilinschwarz mit 8—10 Thln. Anilin auf 150—160° (NIETZKI, *B.* 9, 1168; vrgl. *B.* 11, 1096). Sobald eine Probe des Produktes sich ziemlich vollständig in Alkohol löst, wird dasselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Natron gefällt und das freie Phenylanilinschwarz wiederholt in Aether gelöst und daraus mit HCl gefällt. — Die freie Base löst sich mit Fuchsinfarbe in Aether; in Vitriolöl mit blauer Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird eine Sulfonsäure gebildet. — $C_{36}H_{29}N_5.HCl$. Kleine kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{36}H_{29}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{36}H_{29}N_5.HJ$. — Pikrat. $C_{36}H_{29}N_5.C_6H_3(NO_2)_3O$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Toluidinschwarz $(C_7H_7N)_5$. *Bildung.* Ist dem Anilinschwarz beigemengt, wenn dieses aus toluidinhaltigem Anilin bereitet wird. Entsteht bei der Oxydation von o-Toluidin (NIETZKI, *B.* 11, 1097). — Blauviolett; etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Anilin. Kann daher aus der Base des rohen Anilinschwarzes durch $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze sind grün.

Käufliches Anilinschwarz. Bemerkenswerth für die Darstellung dieses Farbstoffes ist, dass zu seiner Darstellung äufserst geringe Mengen von vanadinsauren Salzen genügen (GUYARD, *J.* 1876, 1205; HOMMEY, GOUILLON, WITZ, *J.* 1876, 1208). 1 Thl. Vanadin genügt für 270000 Thle. Anilinsalz (WITZ, *J.* 1877, 1239 und 1241). Nach

GRAWITZ (*Bl.* 32, 456) soll übrigens 0,1 mg $K_2Cr_2O_7$ auch schon genügend sein, um die Lösung von 125 g Anilinsalz in 1 l Wasser schwarz zu färben.

Dem Anilinschwarz kommt die unangenehme Eigenschaft zu, beim Lagern, nachzugrünen. Nach BRANDT (*J.* 1875, 1179) wird diese Erscheinung hervorgerufen durch einen Säuregehalt des Farbstoffes. Man erhält ein nicht nachgrünendes Schwarz, wenn der Farbstoff noch mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt wird (vrgl. KÖCHLIN, *J.* 1877, 1240). Der Farbstoff nimmt hierbei CrO_3 auf und wandelt sich dadurch in das Chromat der Anilinschwarzbase um (NIETZKI, *B.* 11, 1101).

Ein in Wasser lösliches Anilinschwarz bildet sich beim Erhitzen von 175 Thln. Nitrobenzol, 175 Thln. Anilin, 200 Thln. Salzsäure, 16 Thln. Eisenfeile und 2 Thln. feinzertheiltem Kupfer auf 200° (COUPIER, *J.* 1868, 990). Der Farbstoff löst sich in Alkohol und Säuren und ist daher verschieden von LIGHTFOOT's (unlöslichem) Anilinschwarz. — Darstellung einer unzerstörbaren Anilinschwarztinte: REIMANN, *J.* 1870, 1263.

6. **Anthracenorange.** *Bildung.* Beim Kochen von α-Dinitroanthrachinon mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron (BÖTTGER, *J. pr.* [2] 2, 130). — Sublimirt in granatrothen, federartigen Nadeln mit grünlichem Flächenschiller. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in CS_2, gar nicht in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; wird von Alkalien nicht verändert. Schmelzp.: 225°.

7. Violettblauer Farbstoff aus **Dimethylanilin** und **Chloranil.** *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Dimethylanilin mit 1 Thl. rohem Chloranil auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Entsteht auch bei der Einwirkung von Trichlorchinon oder Dichlornaphtochinon auf Dimethylanilin (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952; vrgl. GREIFF *B.* 12, 1610). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure die Base $C_{16}H_{20}N_2$.

8. **Lydin.** *Bildung.* Beim Kochen der Lösungen von 100 g Anilin, 100 g rauchender Salzsäure, 120 ccm Wasser und von 90 g rothem Blutlaugensalz in 850 ccm Wasser (GUYOT, *Z.* 1869, 734. — Violettes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in organischen Säuren mit violetter Farbe.

9. **Mauvanilin** $C_{19}H_{17}N_3 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit etwas Toluidin. Ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Rosanilin (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 236). $2C_6H_7N + C_7H_9N + O_3 = C_{19}H_{17}N_3 + 3H_2O$. — Hellbraune Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120—130° unter Zersetzung. Uulöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren und sind metallgrünglänzend. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenroth.

Triäthylmauvanilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. Weiſs, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Aether. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Aus Mauvanilin und Anilin (D., G., CH.) — Gelblichweiſs, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

10. **Mauveïn** (MAUVE, Anilinpulver) $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff (PERKIN, 1856). Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Anilinsulfat und $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *J.* 1859, 756). Man sammelt den Niederschlag nach 10—12 Stunden, digerirt ihn wiederholt mit Benzol und löst ihn dann in Holzgeist. — Auch durch Behandeln von Anilinsalzen mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauveïn z. B. mit $KMnO_4$ (WILLIAMS, *J.* 1859, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* 1859, 759) u. s. w. Die bekannte Violettfärbung des Anilins durch Chlorkalklösung beruht auf der Bildung von Mauveïn. — Das käufliche Mauveïn wird durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit viel (p-?) Toluidin bereitet (PERKIN, *J.* 1863, 420; *Soc.* 35, 717). — Das freie Mauveïn ist ein glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe löst. Unlöslich in Aether. Treibt Ammoniak aus. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Die zweifachsauren Salze sind blau, sehr unbeständig und geben schon an Alkohol die Hälfte der Säure ab. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht, ohne gleichzeitige Ammoniakentwickelung, ein blauer Farbstoff; wie es scheint entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauveïn für sich. Löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Salze violettblau sind. — $C_{27}H_{24}N_4.HCl$. Kleine, metallgrünglänzende Prismen (aus Alkohol). — $(A.HCl)_2.PtCl_4$ ($A = C_{27}H_{24}N_4$). Groſse, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol; — A.2HCl. Blaue, kupferglänzende Krystalle; — $A.2HCl.PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag; wird durch Wasser zersetzt. — $A.HCl.AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. — A.HBr. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — A.HJ. Grünglänzende Prismen; noch schwerer löslich. — Das Sulfat ist schwer löslich in Alkohol. — Acetat $A.C_2H_4O_2$. Krystalle. — Carbonat $A.H_2CO_3$. Metallgrüne Prismen; verliert beim Trocknen CO_2.

Aethylmauveïn (Dahlia) $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. *Darstellung*. Man erhitzt Mauveïn mit Aethyljodid und Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den Rückstand mit Alkohol und Natron. Man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn dann in heifsem. Die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisirt den Niederschlag des salzsauren Salzes aus heissem Wasser um (PERKIN, *Soc.* 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4.HCl$. Rothbraunes Krystallpulver. Mäfsig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurrother Farbe; löslich in conc. Salzsäure mit blauer Farbe. — $(C_{29}H_{28}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgrünglänzender Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4.HJ.J_2$. Wird zuweilen direkt bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Mauveïn erhalten. — Goldgrünglänzende Krystalle.

Pseudomauveïn $C_{24}H_{20}N_4$. *Bildung*. Bei der Oxydation von reinem Anilin (PERKIN, *Soc.* 35, 725). — Krystallinisch; in Alkohol leichter löslich als Mauveïn. Starke Base; verbindet sich mit CO_2. Die Salze sind in Alkohol sehr leicht löslich (Unterschied von den Mauveïnsalzen). Färbt Seide auf dieselbe Weise wie Mauveïn. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blau und dann purpurn wird. — $C_{24}H_{20}N_4.HCl$. Goldgrün glänzend. In Wasser leichter löslich als salzsaures Mauveïn; äufserst leicht löslich in Alkohol. — $(C_{24}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Schwarzer, unkrystallinischer Niederschlag.

Parasaffranin $C_{20}H_{18}N_4$. *Bildung*. Beim Kochen von Mauveïn mit verdünnter Essigsäure und allmählich zugesetztem Beisuperoxyd (PERKIN, *Soc.* 35, 728). Man fällt die Lösung mit überschüssigem Natron, kocht das Filtrat mit etwas Zinkpulver und Kreide, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure und NaCl. Den Niedercchlag löst man in Kalilauge und fällt die Lösung wieder mit HCl und NaCl. — Homolog mit Saffranin. — $C_{20}H_{18}N_4.HCl$. Undeutliche, braunrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{18}N_4.HJ$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz. — $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Lange Nadeln mit dunkelgrünem Metallglanz (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und nicht sehr leicht in kaltem Alkohol.

11. Nigrosin. Mit diesem Namen werden blaue oder schwarze Farbstoffe bezeichnet, die bei der Oxydation von Anilin entstehen. Zu ihrer Darstellung werden (nach WOLFF, *J.* 1879, 1161) 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70% trockne Säure enthaltend) 4—5 Stunden lang auf 190° und dann auf 220—240° erhitzt. Das unangegriffene Anilin destillirt man, nach dem Zusatz von Natronlauge, ab, löst die rückständige Base in kochender Salzsäure und fällt die Lösung mit NaCl.

Das Nigrosin $C_{36}H_{27}N_3$ aus reinem Anilin ist tiefblauschwarz, jenes aus toluidinhaltigem Anilin schwarz. Die Lösungen des Nigrosins in säurehaltigem Wasser besitzen eine starke blutrothe Fluorescenz. Sie lösen sich ziemlich in Alkalien, leicht in Benzol und Petroleum und werden durch Reduktionsmittel entfärbt. — $C_{36}H_{27}N_3.HCl$.

12. Phenocyanin (Phenolblau) C_6H_5NO oder $C_6H_7NO_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Sauerstoff (Luft) auf ein Gemenge von Phenol und NH_3. (PHIPSON, *B.* 6, 823). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und NH_3. Wird durch Säuren roth gefärbt.

13. Saffranin $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix} N.C_6H_4.CH_2.N.C_6H_4.CH_3 \\ \dot{N}.C_6H_3(NH_2).CH_2. \end{matrix}$ (?) (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 526). *Bildung*. Wird erhalten beim Behandeln von o-Toluidin mit salpetriger Säure und Oxydiren des gebildeten Azokörpers durch $K_2Cr_2O_7$. Nach WITT (*B.* 10, 874) entsteht das Saffranin durch die Spaltung von Amidoazo-o-Toluol, bewirkt durch eine kleine Menge salzsauren Toluidins. $2C_7H_7.N_2.C_7H_6(NH_2) = C_{21}H_{20}N_4 + CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (p-Toluylendiamin). Ein Oxydationsmittel ist daher nicht gerade erforderlich. Das hierbei als Nebenprodukt erhaltene p-Toluylendiamin liefert, wenn man die heifsen Lösungen von 1 Mol. seines salzsauren Salzes und von 2 Mol. salzsauren o- oder p-Toluidins mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt, viel Saffranin (WITT, *B.* 12, 939; BINDSCHEDLER *B.* 13, 207). — Die Handelswaare besteht aus salzsaurem Saffranin, das man durch Umkrystallisiren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser rein erhält. — Die freie Base bildet rothbraune Krystalle, die nach dem Trocknen bei 100° einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz annehmen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Uebergiefst man die Salze mit Vitriolöl, so entsteht eine blaue Lösung, die auf tropfenweisen Zusatz von Wasser erst grün und zuletzt violett wird (charakteristisch). — $C_{21}H_{20}N_4.HCl$. Feine, röthliche Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Salzlösungen. Die alkoholische Lösung ist rothgelb gefärbt und fluorescirt. Absorptionsspektra der verschiedenen Saffraninlösungen (in H_2SO_4): LANDAUER, *B.* 11, 1772. — $(C_{21}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, krystallinisches Pulver; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4.HNO_3$. Rothbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

14. Xylidinroth. Reines Xylidin, sowie ein Gemenge von Xylidin und Toluidin, liefern bei der Oxydation keinen rothen Farbstoff. Wohl aber entsteht ein solcher bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Xylidin (HOFMANN, *B.* 2, 378).

CCXXX. Gerbstoffe (vrgl. Glukoside S. 1810).

WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs.

Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefasst, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen. Diese Verbindungen haben meist einen zusammenziehenden Geschmack, werden von Leimlösung gefällt, reduciren die Lösungen der edlen Metalle, absorbiren in Gegenwart von Alkalien Sauerstoff und bräunen sich dabei. Sehr häufig schlagen sie sich auf der frischen thierischen Haut nieder, aber nicht immer wird hierbei eine Gerbung bewirkt, d. h. der Haut die Fähigkeit zu faulen benommen und zu dem geschmeidigen „Leder" auszutrocknen. So ist z. B. die *Gerbsäure* der Galläpfel — das Tannin — ganz ungeeignet zur Lederfabrikation.

Die „Gerbstoffe" sind sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders die eisengrünenden. Man findet sie namentlich in den jungen Pflanzenzellen, in Blüthen und unreifen Früchten. (Beim Zerschneiden von Aepfeln mit einem eisernen Messer wird das Eisen gebläut.)

WAGNER (*Fr.* 5, 1) unterscheidet pathologischen und physiologischen Gerbstoff. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glukoside, sie werden zwar durch Leim gefällt, bewirken aber keine Gerbung. Sie liefern bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure Gallussäure und dann auch bei der trockenen Destillation Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe sind die allein Leder erzeugenden. Sie liefern bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Nach WATTS (*B.* 10, 1764) werden die pathologischen Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen aber dadurch grün gefärbt.

Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, dass Eisenchlorid nicht bloſs mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure..), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden u. s. w. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, daſs die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.

Quantitative Bestimmung der Gerbstoffe. Von den zahlreichen, zur Prüfung von Gerbstoffen vorgeschlagenen Methoden, hat sich jene von LÖWENTHAL (*Fr.* 16, 33) als die beste und bequemste bewährt. Dieselbe beruht auf der Oxydirbarkeit der Gerbstoffe durch Chamäleonlösung. Die Oxydation verläuft aber nur dann gleichmäſsig, wenn gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper — Indigo — vorhanden ist. Man titrirt den wässrigen Auszug des Gerbmaterials mit $KMnO_4$, fällt dann einen anderen Theil des Auszuges durch Leim (oder thierische Haut) und titrirt in der filtrirten Flüssigkeit abermals mit $KMnO_4$. Dadurch erfährt man, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation der Beimengungen erforderlich ist. Die Methode erfordert folgende Lösungen:

Chamäleonlösung. 1 g Salz im Liter (KATHREINER, *Fr.* 18, 113). — Lösung von Indigokarmin in Wasser. Von der filtrirten Lösung sollen 20 ccm durch 10 ccm Chamäleonlösung oxydirt werden. — Leimlösung. 75 g hellster Leim werden über Nacht in kaltem Wasser eingeweicht, dann das Wasser abgegossen, der Leim im Wasserbade geschmolzen und mit reinem Kochsalz gesättigt. Man verdünnt hierauf mit gesättigter Salzlösung auf 3 l und filtrirt.

Von der zu titrirenden Menge Gerbstoffauszug wird so viel genommen, daſs man 0,06—0,08 g $KMnO_4$ zur Titrirung bedarf. (Hat man Sumach zu analysiren, so koche man 10 g davon wiederholt mit Wasser aus, bringe die Auszüge auf 2 l und wende 100 ccm = 0,5 g Sumach an.) Die gerbstoffhaltigen Auszüge sind in Gefäſse zu gieſsen, welche einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure enthalten. Dies geschieht, um das Schimmeln der Auszüge zu vermeiden.

Um absolute Zahlen, oder wenigstens vergleichbare Resultate, zu erhalten, darf man den Titer der Chamäleonlösung nicht auf einen Gerbstoff stellen (z. B. Galläpfel), wenn man einen anderen (z. B. Sumach) bestimmen will, sondern man wählt die beste Handelswaare als Einheit und vergleicht Sumach mit Sumach u. s. w. Es wird zunächst der Wirkungswerth des Chamäleons festgestellt und dazu 20 ccm Indigolösung mit 1 l Wasser und etwas verd. Schwefelsäure versetzt und dann mit $KMnO_4$ titrirt, bis alle grünliche Färbung (am besten auf weiſser Unterlage wahrnehmbar) verschwunden ist. Dann wieder-

holt man den Versuch, nachdem man dem Gemisch von Indigo und Wasser zuvor 20 ccm der Gerbstofflösung zugesetzt hat. (Letztere wird bereitet durch Auskochen von 10 g Sumach, Galläpfel oder 25 g Eichenrinde mit Wasser und Verdünnen des Auszuges auf 2 l). Endlich werden 100 ccm Gerbstofflösung mit 100 ccm Leim und hierauf mit 50 ccm Wasser, welche 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) oder 2—2,5 g H_2SO_4 enthalten, versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt, und verwendet 50 ccm des Filtrates zur Titration, indem wiederum 20 ccm Indigolösung und 1 l Wasser vorher zugesetzt werden. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung giebt an, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation fremder Stoffe verbraucht worden ist. Ein kleiner Fehler (etwa 0,4 ccm Chamäleonlösung entsprechend) rührt davon her, dass die Leimlösung ebenfalls durch $KMnO_4$ oxydirbare Stoffe enthält. (Vgl. KATHREINER, *Fr.* 18, 114).

Industrie der Gerbstoffe. Es ist schon oben angeführt worden, dass nicht jeder sogenannte Gerbstoff sich zur Lederfabrikation eignet. Für die Gerberei werden hauptsächlich verwendet die Gerbstoffe der Eichen-, Weiden-, Buchen-, Fichtenrinde, der Wallonen, der Dividivischoten, des Sumachs u. a. Alle übrigen Gerbstoffe verwendet man hauptsächlich in der Färberei, Medicin, zur Darstellung von Gallussäure, Tinte u. s. w. — Der Process des Gerbens ist kein chemischer; der auf der Haut niedergeschlagene Gerbstoff bildet mit dieser keine chemische Verbindung, sondern wirkt rein mechanisch. Daher ist eine wahre Gerbung auch durch andere Stoffe möglich (wie schwefelsaures Eisenoxyd nach KNAPP, durch Alaun und Kochsalz bei der Weifsgerberei, durch Fette bei der Sämischgerberei).

Die gewöhnliche Schreibtinte besteht aus, in Wasser suspendirtem, gallussaurem Eisenoxyduloxyd. Damit der Niederschlag sich nicht allzu schnell absetzt, wird Gummi arabicum hinzugesetzt. Man bereitet die Tinte direkt durch Stehenlassen eines Gemenges von Galläpfeln, Wasser, Eisenvitriol und Gummi. Eine mit Indigolösung versetzte Gallustinte heifst Alizarintinte. Sie enthält das Eisensalz zum Theil gelöst durch anwesende Säure; daher ihre Dünnflüssigkeit. Das Nachdunkeln derselben rührt davon her, dass die freie Säure der Tinte durch Basen im Papier, vielleicht auch durch atmosphärisches Ammoniak, abgestumpft wird. — Die Copirtinte ist gewöhnliche Gallustinte nur mit einem gröfseren Zusatz von Gummi.

Farbige Tinten werden jetzt meist durch Auflösen von Anilinfarben dargestellt (auch schwarze Tinte). Die rothe Tinte wurde früher aus Cochenille bereitet, die blaue durch Auflösen von Berlinerblau in Oxalsäure.

1. Gerbstoffe der **Acacien**. Als **Bablah** werden die Hülsenfrüchte verschiedener Acaciaarten bezeichnet, besonders von A. arabica (ostindisches Bablah) und A. nilotica (egyptisches Bablah). Die Früchte sind sehr gerbstoffreich und werden zum Gerben und zum Schwarzfärben benutzt. — Hält 19% Gerbstoff (WAGNER, *Fr.* 5, 10).

2. Birkenrinde (Betula alba). Hält indifferentes Betulin und eisengrünenden Gerbstoff. Zum Gerben eignet sich nur die innere Rinde. Zur Darstellung von Birkentheer (für die Juchtenfabrikation) benutzt man nur die weifse, betulinreiche Aufsenrinde. — Bestandtheile: STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 78.

3. Callutansäure $C_{14}H_{14}O_9$ in Calluna vulgaris. Siehe S. 1621.

4. Chinagerbsäure — s. Glukoside S. 1810.

5. Chinovasäure — s. Glukoside S. 1811.

6. Dividivi. Mit diesem Namen bezeichnet man die in Südamerika und Westindien einheimischen Früchte von Caesalpinia coriaria *Willd.* Das Parenchym derselben hält 19% Gerbstoff (WAGNER). Die Früchte werden zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. Sie enthalten Gallussäure (STENHOUSE, *A.* 45, 16) und Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ (LÖWE, *Fr.* 14, 40).

7. Eichengerbstoff. Die gerbstoffreichsten Rinden kommen von Quercus pedunculata *Ehr.*, Q. sessiliflora *Sm.*, Q. Cerris *L.* (Mitteleuropa) und Q. rubra *L.* (Nordamerika). Der Gerbstoff findet sich nur im jungen Gewebe und fehlt gänzlich in der Borke. Die reichsten Rinden („Spiegelrinde") gewinnt man von den jungen borkefreien Stämmen und Zweigen. Gerbsäuregehalt: 6—11% (WAGNER; vrgl. OSER, *J.* 1876, 903).

Die Eichenrinde enthält einen leicht in Wasser löslichen und einen darin schwer löslichen Gerbstoff (NEUBAUER, *Fr.* 10, 37), jedenfalls aber kein Galläpfeltannin (LÖWE, *Fr.* 11, 381). Nach GRABOWSKI (*A.* 145, 1) zieht Wasser aus der Eichenrinde Eichenroth und ein Glukosid — Eichengerbsäure (s. Glukoside S. 1811) — aus. Eichenrinde enthält aufserdem Gallussäure (BÖTTINGER, *A.* 202, 270; ETTI, *M.* 1, 264) und einen in Aether löslichen Körper, dessen wässrige Lösung beim Kochen Ellagsäure abscheidet (LÖWE, *Fr.* 20, 211), Quercit, Levulin und einen syrupartigen, reducirungsfähigen Zucker (ETTI, *B.* 14, 1827).

8. Der Gerbstoff des **Erlenholzes** ist ein Glukosid.

9. Fichtenrinde (von Abies excelsa *Lam.* in Europa, von A. alba *Mill.* und A. canadensis *Mich.* in Nordamerika) hält 7,3% Gerbstoff (WAGNER).

10. Filixgerbsäure ist ein Glukosid.

11. Die **Galläpfel** entstehen durch den Stich der Weibchen der Gallwespe (Cynips gallae tinctoriae *Oliv.*), welche in die Rinde von jungen Zweigen von Eichen u. s. w. ein Ei legt. Es entsteht hierdurch eine Anschwellung, in welchem das junge Insekt sich völlig entwickelt, alsdann die Anschwellung („Galle") durchbohrt und entschlüpft. Die nicht durchbohrten Gallen sind die gerbstoffreichsten. Am gesuchtesten sind die kleinasiatischen Galläpfel, welche sich auf Quercus infectoria *Oliv.* bilden. Die mitteleuropäischen Galläpfel werden durch den Stich von Cynips Kollari *Hart.* auf Quercus sessiliflora, Q. pubescens erzeugt. Die grofsen ungarischen Galläpfel werden von Cynips hungarica *Hart.* auf Quercus pedunculata *Ehrh.* gebildet. Die sehr gerbstoffreichen chinesischen Galläpfel entstehen an den Blättern und Blattstiehlen von Rhus semialata *Mur.* (?) durch den Stich einer Blattlaus Aphis chinensis *Doubl.*

12. Gambir (Terra japonica) wird durch Auskochen der jungen Triebe und Blätter von Uncaria Gambir *Roxburgh* (auf den holländischen Inseln der Riouw-Lingga-Gruppe) dargestellt. Findet die gleiche Verwendung wie Katechu. — Nach GAUTIER (*Bl.* 30, 567) erhält Gambir drei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare **Katechine**, die in mikroskopischen Nadeln krystallisiren.

a-Katechin $C_{40}H_{38}O_{16} + 2H_2O$ ist in grösster Menge vorhanden (12%); Schmelzp.: 204—205°. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° 9, 9 Thle.

b-Katechin $C_{42}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 176—177°. Ist zu 2% im Gambir enthalten.

c-Katechin $C_{40}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 163°. 100 Thle. Wasser von 50° lösen 5,3 Thle. Gehalt: 6,5% vom Gambir.

13. Gelbholz. a. Echtes Gelbholz, Färber-Maulbeerbaum (Morus tinctoria *L.* = Maclura aurantiaca *Nutt.*). Kommt aus Cuba, Jamaica, Portorico und wird in der Färberei benutzt. Hält Maklurin, Morin und eine Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$.

1. **Maklurin** (Moringerbsäure) $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes verdampft und stehen gelassen. Es scheiden sich Morin und Morinkalk aus. Das Filtrat dampft man ein und setzt HCl hinzu. Dadurch fällt Maklurin aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 352). — LÖWE (*Fr.* 14, 118) schüttelt das Filtrat vom Morinniederschlag mit Essigäther aus, verdunstet den Essigäther, löst den Rückstand in kaltem Wasser und fällt die Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei scheidet sich zunächst eine braune, amorphe Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ ab und später Maklurin. — BENEDIKT (*A.* 180, 114) empfiehlt, die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbholzextrakt im Grofsen bilden, mit verdünnter Salzsäure anzurühren und dann wiederholt aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. — Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz bestehen gröfstentheils aus Maklurin. Man braucht sie nur wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisiren (WAGNER, *J.* 1850, 529). — Hellgelbes Krystallpulver. Verliert bei 130° das Krystallwasser, schmilzt bei 200° (W.) und zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzkatechin. 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14° (B.); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenoxyduloxydlösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloïde, Leimlösung und Albuminate gefällt; kann aber nicht zum Gerben benutzt werden. (L.) Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge (H., P.) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (B.) glatt in Phloroglucin und Protokatechusäure. $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4$. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ gebildet. Die Lösung in Vitriolöl scheidet nach einigem Stehen Rufimorinsäure aus. Schwache Säure; treibt indessen beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser 1 Mol. CO_2 aus (B.). — Kalk- und Eisenoxydsalz: WAGNER. — $Pb.C_{13}H_8O_6 + H_2O$. Gelbe, blättrige Krystalle, erhalten durch Versetzen einer siedenden Maklurinlösung mit heifser, verdünnter Bleizuckerlösung (HLASIWETZ, PFAUNDLER); — $Pb_5(C_{13}H_7O_7)_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_6O_6.Pb_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, gebildet durch Eingiefsen einer alkoholischen Maklurinlösung in überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung (LÖWE).

Acetylmaklurin $C_{15}H_{12}O_7 + \frac{1}{2}H_2O = C_{13}H_9(C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus Maklurin und Acetylchlorid bei 100° (HLASIWETZ, PFAUNDLER *J.* 1864, 560). — Dickflüssiges Oel.

Brommaklurin $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen von, unter Wasser

befindlichem, Maklurin mit (3 Mol.) Brom. (BENEDIKT *A.* 180, 117). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol).

Machromin $C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man kocht eine nicht zu concentrirte Maklurinlösung mit Zink und Schwefelsäure, versetzt die hochrothe Lösung mit $^1/_8$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Bleizucker Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung eingedunstet und das Auskrystallisirte aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 558). — Farblose, flimmernde Kryställchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die heiſs bereitete wässrige Lösung färbt sich an der Luft tief veilchenblau. In der sehr verdünnten alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrothe, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reducirt.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von Maklurin in 10 Thln. Wasser mit Natriumamalgam, sättigt die gelbe Lösung bei Luftabschluss mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen Phoroglucin und der Körper $C_{14}H_{12}O_5$ über, von denen nur Letzterer durch Bleiacetat fällbar ist. (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 559). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung.

Rufimorinsäure $C_{16}H_{14}O_9$(?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Maklurin in kaltem Vitriolöl oder beim Kochen von Maklurin mit verd. Salzsäure (WAGNER, *J.* 1851, 420; vgl. *J.* 1850, 530; 1864, 556). — Dunkelrothe Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether. Leicht löslich in Alkalien mit karminrother Farbe. Geht beim Kochen mit Barytwasser zum Theil wieder in Maklurin über. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. — Die Lösung der Säure in alkalihaltigem Wasser giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_{16}H_{14}O_9.2PbO$ (?) und mit Kupferacetat einen braunrothen Niederschlag $2C_{16}H_{14}O_9.3CuO$ (?).

Produkt $C_{26}H_{14}O_{15}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl auf 160—170° und zuletzt auf 190° (HLASIWETZ, *A.* 143, 308). — Braun; löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Giebt beim Schmelzen mit Kali weder Phloroglucin noch Protokatechusäure.

2. **Gerbsäure** $C_{15}H_{12}O_7$ (?). *Darstellung.* Siehe Maklurin (LÖWE, *Fr.* 14, 127). — Braungelbe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt Niederschläge mit Eiweiſs, Leim, Alkaloïden. Eisenchlorid erzeugt einen braunschwarzen Niederschlag. Wird von frischer Thierhaut aufgenommen. — $2C_{15}H_{12}O_7.5PbO$. *Darstellung.* Durch Eingieſsen einer alkoholischen Lösung der Gerbsäure in heiſse, alkoholische Bleizuckerlösung.

3. **Morin** (Morinsäure) $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Der bei der Verarbeitung des wässrigen Gelbholzauszuges erhaltene Morinniederschlag (s. Maklurin) wird mit heiſser Salzsäure behandelt und dann wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende lange Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich in 4000 Thln. Wasser bei 20° und in 1060 Thln. Wasser bei 100° (WAGNER, *J.* 1850, 529). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief olivengrün gefärbt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 353). Sehr leicht löslich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert bei der trocknen Destillation Resorcin und wenig Paramorin. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Phloroglucin über. $C_{12}H_8O_5 + H_2O + H_2 = 2C_6H_6O_3$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER *J.* 1864, 557). Auch beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Phloroglucin, neben etwas Oxalsäure. Verliert bei 100° $1H_2O$ und entspricht dann der Formel $C_{12}H_8O_5$ (H., P.). Nach LÖWE (*Fr.* 14, 119), welcher dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ giebt, entspricht die aus Alkohol krystallisirte Substanz der Formel $C_{15}H_{10}O_7 + H_2O$ und die aus Wasser krystallisirte der Formel $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$.

Salze: HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557. — $K.C_{12}H_9O_6$ krystallisirt aus der warmen Lösung von Morin in conc. wässriger Potaschelösung in gelben Nadeln. — $Ca(C_{12}H_9O_6)_2$. Gelber Niederschlag. — $Zn(C_{12}H_9O_6)_2$. Citronengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in heiſsem Alkohol. — $PbO.C_{15}H_{10}O_7.H_2O$ (?). Eigelber Niederschlag, erhalten durch Eingieſsen von alkoholischer Bleizuckerlösung in alkoholische Morinlösung; — gieſst man, umgekehrt, das Morin in überschüssige, heiſse, alkoholische Bleizuckerlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag $2PbO.C_{15}H_{10}O_7$ (LÖWE).

Tribrommorin $C_{12}H_7Br_3O_6$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Morin mit Brom (HLASIWETZ, PFAUNDLER; *J.* 1864, 557). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol).

Isomorin. *Bildung.* Beim Verdampfen einer alkoholischen, mit HCl angesäuerten und mit Natriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloro-

glucin eintritt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). — Purpurrothe Prismen. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin $C_{12}H_9O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von 1 Thl. Morin mit 4—5 Thln. Sand (BENEDIKT, *B.* 8, 606). Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei zuerst Paramorin auskrystallisirt, während Resorcin in Lösung bleibt. — Gelbliche, wollige Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Wasser. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich, ohne Färbung, in Vitriolöl. — Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen, farblosen, krystallinischen Niederschlag.

b. Ungarisches Gelbholz (Fisetholz, Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*). Wird in der Färberei verwendet. Hält:

Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ (KOCH, *B.* 5, 285), das früher für Quercetin gehalten wurde (BOLLEY, *J.* 1864, 564). Giebt beim Schmelzen mit Kali Quercetinsäure(?). Liefert ein Pentacetylderivat $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_6$.

14. Die **Granatwurzelrinde** (von Punica Granatum *L.*), bekannt als wurmtreibendes Mittel, hält viel einer Glukosidgerbsäure S. 1813.

15. Die **Hopfenzapfen** (von Humulus lupulus *L.*) enthalten ein Phlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$ und eine Glukosidgerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ S. 1813. — Gerbsäuregehalt: 4,25% (WAGNER).

16. Die Gerbsäure der **Kaffeebohnen** ist ein Glukosid S. 1813.

17. Der Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_6$ der **Rosskastanie** (Aesculus hippocastanum) findet sich in fast allen Theilen dieses Baumes (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 76), ferner in der Wurzelrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 369) und in den Nadeln der Tanne (Abies pectinata) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 728). Auch den Gerbstoff aus den Blättern von Epacris und in Ledum palustre hält ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) für identisch mit Kastaniengerbstoff. — Der Kastaniengerbstoff ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fällt Leimlösung. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt in der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, das Chromoxydsalz einer rothbraunen, pulverigen Säure $C_{26}H_{22}O_{13}$. Bei kurzem Kochen mit Kalilauge entsteht eine rehfarbene Säure $C_{26}H_{24}O_{13}$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Anhydride. 1. $C_{52}H_{46}O_{23}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kastaniengerbsäure auf 127° oder durch Fällen einer wässrigen Lösung derselben mit HCl, Zufügen von Aether, und Stehenlassen (ROCHLEDER). — Rehfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Fast unlöslich in kalter Kalilauge. Geht beim Kochen mit Wasser wieder in Kastaniengerbsäure über.

2. **Anhydrid** $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kastaniengerbsäure mit Salzsäure. — Zinnoberrothe Flocken, löslich in Alkohol und löslich mit violetter Farbe in Sodalösung. — Zuweilen wird bei der Darstellung dieses Anhydrides ein isomeres Anhydrid erhalten, das cochenilleroth ist, sich nicht in Alkohol und nicht in Soda löst.

Capsuläscinsäure $C_{13}H_{12}O_8$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 83). — *Darstellung.* Man kocht die Fruchtschalen mit Alkohol aus, destillirt die filtrirte Lösung ab und fällt den Rückstand, nach dem Lösen in Wasser, mit Bleizucker. Der mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Farblose Krystalle. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkel grünlichblaue Färbung.

Phylläscitannin $C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$. *Vorkommen.* In den kleinen Blättern der Rosskastanie, so lange dieselben noch in den Blattknospen eingeschlossen sind (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 84). — Amorph.

18. Katechu. Wird durch Auskochen des zerkleinerten, älteren Holzes von Acacia Catechu *Willd,* Eindampfen des wässrigen Extraktes und Trocknen desselben auf großen Blättern bereitet (besonders in Pegu, Hinterindien). — Dient als Gerbmaterial und, in viel größerem Maßstabe, in der Färberei. Hält Katechin von verschiedener Zusammensetzung und Katechugerbsäure.

Katechin $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ (s. S. 1888). *Vorkommen.* Im Katechu. Im Mahagoniholz (CAZENEUVE, *B.* 8, 828). — *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Katechu mit 8—10 Thln. kaltem Wasser einige Tage stehen, filtrirt das ungelöste Katechin ab, presst es, trocknet bei mäßiger Wärme und digerirt es mit Essigäther. Nach 12stündigem Stehen wird der Essigäther abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zur Reinigung löst man das Katechin in Aether und krystallisirt es noch wiederholt aus Wasser

um oder man fällt seine wässrige Lösung mit, durch Essigsäure angesäuertem, Bleizucker und löst den Niederschlag in Essigsäure, wobei Beimengungen zurückbleiben (LÖWE, *Fr.* 13, 113; LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 694). — Analysen und Verhalten des Katechins: NEUBAUER, *A.* 96, 337; KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 285; ETTI, *A.* 186, 327; SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 5. — Kleine Nädelchen, die, aus heißem Wasser krystallisirt, $5H_2O$ enthalten (L., T.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Essigäther. Löslich in 5—6 Thln. kaltem und in 2—3 Thln. heißem Alkohol; in 120 Thln. kaltem und in 7—8 Thln. heißem Aether (WACKENRODER, *A.* 37, 311). Schmelzp.: 217° (SCH., R.). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (WACKENRODER, *A.* 31, 78). Die Lösung in festen Alkalien färbt sich an der Luft dunkel unter Bildung verschiedener Produkte (SVANBERG, *A.* 24, 218). Reducirt, in der Hitze, die Lösungen der edlen Metalle. Löst sich unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure; beim Kochen damit wird Katechuretin gebildet. Liefert mit HCl und $KClO_3$ eine Verbindung $C_{20}H_{19}Cl_4O_{12}$ (?), die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie gleicht ganz dem Produkte aus Jutefaser und Chlor (CROSS, BEVAN, *Soc.* 41, 92). Brom erzeugt aus Katechin Bromkatechuretin. Beim Erhitzen mit Wasser und Jodphosphor auf 100° entsteht ein Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). Mit Essigsäure und Baryumsuperoxyd wird ein Körper $C_{21}H_{20}O_{10}$ gebildet, während Chromsäure die Verbindung $C_{21}H_{14}O_{10}$ liefert. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Phloroglucin $C_6H_6O_3$ und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 134, 118). Bei der trocknen Destillation wird Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ erhalten. — Katechin erzeugt in Leimlösung und mit Alkaloïden keine Niederschläge. — $2C_{21}H_{20}O_9.3PbO$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Katechinlösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure (LÖWE). — Leicht löslich in Essigsäure.

Diacetylkatechin $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch 1/4 stündiges gelindes Sieden von 30 Thln. entwässertem Katechin mit 40 Thln. Natriumacetat und 60 Thln. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 695). — Gelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kalten Alkalien. Unzersetzt löslich in farbloser, conc. Salpetersäure.

Dibenzoylkatechin $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_2O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechuretin, beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190°. Behandelt man das Produkt, nach dem Waschen mit siedendem Wasser, mit Alkohol, so geht nur das Dibenzoylkatechin in Lösung (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 6). — Braune Flocken.

Diacetyldichlorkatechin $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11} = C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine kalte eisessigsaure Lösung von Diacetylkatechin (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Diacetylbromkatechin $C_{25}H_{23}BrO_{11} = C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Man löst 3 Thle. Diacetylkatechin in Eisessig und giebt 1 Thl. Brom hinzu (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Asbestähnliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Färbt sich beim Kochen mit verdünntem Alkali blutroth.

Katechinanhydride (ETTI, *A.* 186, 332). **Erstes Anhydrid** (Katechugerbsäure) $C_{21}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* Im Katechu. Beim Ausziehen des Katechu mit Wasser geht die Katechugerbsäure in Lösung. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Katechin mit Wasser, im Rohr, auf 110° (LÖWE, *Fr.* 12, 285); bei längerem Stehen einer wässrigen Katechinlösung oder rasch beim Kochen von Katechin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, Erden, $Pb(OH)_2$ (ETTI). — *Darstellung.* Das wässrige Filtrat von der Darstellung des Katechins wird mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz gefällt (LÖWE, *Fr.* 13, 119). — Man kocht 1 Stunde lang 2 Thle. Katechin mit 1/2 Thle. wasserfreier Soda und 100 Thln. Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit HCl (ETTI). — Dunkelröthlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Essigäther, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die noch feuchte Katechugerbsäure ist in Wasser ziemlich löslich, die wässrige Lösung wird durch Leim und Eiweißlösung vollständig gefällt und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich. — $3PbO.2C_{21}H_{18}O_8$. Gelblichweißer Niederschlag, der an der Luft rasch in ein kastanienbraunes Pulver übergeht (LÖWE, *Fr.* 13, 121).

Zweites Anhydrid $C_{42}H_{34}O_{15}$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechugerbsäure auf 162° (ETTI). — Verhält sich gegen Lösungsmittel, Leim u. s. w. ganz wie Katechugerbsäure. Verändert sich nicht bei 190°.

Drittes Anhydrid $C_{21}H_{16}O_7$ (?). *Darstellung.* Durch mehrstündiges Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 24 Thln. H_2O) (NEUBAUER, *A.* 96, 356; ETTI). — Zimmtfarbig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge.

Viertes Anhydrid (Katechuretin) $C_{42}H_{30}O_{12} + 6H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende alkoholische Lösung von Katechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 291); durch Erhitzen von Katechin im Rohr mit conc. Salzsäure auf 160 bis 180° (ETTI). — Dunkelrothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge. Bleibt bei 190° unverändert.

Dibenzoylkatechuretin $C_{35}H_{24}O_9$ (?) $= C_{21}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechin (s. d.), beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190° (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Braun unlöslich in Alkohol.

Bromkatechuretin $C_{21}H_9Br_7O_7$ (?). *Bildung.* Durch Versetzen von Katechin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUT, DELDEN). — Röthlich-gelbbraunes, unlösliches Pulver.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Einkochen eines Gemisches von 1 Thl. Katechin, 3 Thln. KOH und 30 Thln. H_2O (ETTI). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch Leimlösung und Eiweiß gefällt. Geht bei 165—170° über in $C_{42}H_{30}O_{15}$ (?).

Oxydationsprodukte. 1. $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in eine Lösung von Katechin in Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 8). — Farbloses Pulver. Schmilzt unter 100°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

2. $C_{21}H_{14}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechin mit Kaliumdichromatlösung (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechin mit Wasser und PJ_3 (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Elastische Masse von körniger Struktur. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure.

Nach ETTI (*M.* 2, 547) kommt im Würfel-Gambirkatechu und im Pegukatechu einerlei **Katechin** vor. Dasselbe entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $C_{18}H_{18}O_8$. Es besitzt die S. 1887 für das Katechin angegebenen Eigenschaften. Oberhalb 100° geht es in Anhydride über. Es schmilzt bei 140° und wandelt sich bei 150—160° in **Katechugerbsäure** $C_{36}H_{34}O_{15}$ um, die auch im Katechu vorkommt. Diese Gerbsäure ist amorph, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist. Diese Lösung wird durch Leimlösung gefällt. Bei 170—180° geht die Katechugerbsäure in das **Anhydrid** $C_{36}H_{32}O_{14}$ über. Bei 190 bis 200° erfolgt abermalige Schmelzung und Bildung des **Anhydrides** $C_{36}H_{30}O_{13}$. Letzteres erhält man auch durch längeres Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), im Rohr, auf 140° entstehen nur Brenzkatechin und Phloroglucin. $C_{18}H_{18}O_8 = C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_3(OH)_3$. Gegen Eisenchlorid verhält sich Katechin wie Brenzkatechin und gegen Fichtenholz wie Phloroglucin. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180° liefert Katechin hauptsächlich unlösliches Anhydrid und nur wenig Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen zunächst Phloroglucin und Brenzkatechin und dann Protokatechusäure. Bei der trocknen Destillation wird nur Brenzkatechin, neben Spuren von Phloroglucin, erhalten. Die Destillation mit Zinkstaub giebt bloſs kleine Mengen Benzol.

Katechinazobenzol $C_{30}H_{26}N_4O_8 = C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine conc. Lösung von (1 Mol. = 362 Thle.) Katechin in sehr verdünntem Weingeist (ETTI, *M.* 2, 552). Man filtrirt nach 12 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn an der Luft und dann bei 70° und krystallsirt ihn aus starkem Alkohol um. — Dunkelrothbraune Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Katechine anderer Abstammung. GAUTIER (*Bl.* 30, 568) stellte aus **Acajouholz** ein Katechin $C_{42}H_{34}O_{16}$ dar, das bei 164—165° schmolz. — Katechin aus braunem Katechu schmolz bei 140° und entsprach der Formel $C_{42}H_{36}O_{16} = C_{21}H_{18}O_8$. Die gleiche Zusammensetzung kam einem Katechin aus gelbem Katechu zu, das aber bei 188 bis 190° schmolz. Das Katechin $C_{21}H_{18}O_8$ lieferte beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure, Phloroglucin und Ameisensäure (GAUTIER, *Bl.* 28, 146).

Dem Katechu sehr ähnlich sind nach Bereitung und Anwendbarkeit Gambir und Kino.

18. Kino. Das Pterocarpus-Kino, Malabarkino wird auf der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde von Pterocarpus Marsupium *Mart.* gewonnen. Der ausfließende Saft verdickt sich rasch an der Luft. Das australische Kino wird aus verschiedenen Eucalyptusarten bereitet. — Kino dient, wie Katechu, zum Färben, Gerben und in der Medicin.

Malabarkino hält freies Brenzkatechin und liefert auch diesen Körper bei der trocknen Destillation (EISFELD, *A.* 92, 101). Beim Schmelzen mit Kali wird sehr viel Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 134, 122) und Protokatechusäure (STENHOUSE, *A.* 177, 187) erhalten.

Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Man trägt in 2 Thle. kochende, verdünnte Salzsäure

(1 : 5), 1 Thl. Malabarkino ein, kocht auf, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um (ETTI, *B.* 11, 1879). — Farblose Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Fällt nicht Leimlösung. Geht bei 120—130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salzsäure auf 120—130° entstehen Methylchlorid, Gallussäure und Brenzkatechin. $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = CH_3Cl + C_7H_6O_5 + C_6H_6O_2$.

Kinoroth $C_{28}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Findet sich in Malabarkino und bleibt beim Eintragen desselben in kochende, verdünnte Salzsäure ungelöst (ETTI, *B.* 11, 1879). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Kinoïn auf 120—130°. $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{22}O_{11} + H_2O$ (ETTI). — Rothes Harz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Löslich in Alkalien. Fällt Leimlösung. Schmilzt bei 160—170° und geht dabei in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welches auch durch Kochen von Kinoroth mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Dieses Anhydrid ist ebenfalls roth, amorph und fällt Leimlösung. Kinoroth liefert bei der trocknen Destillation etwas Phenol, Brenzkatechin und Methyläther.

19. Knoppern sind Gallen, enstanden durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis *Brgdf.*) in die junge Frucht von Quercus pedunculata *Ehr.* (Oesterreich). Anwendung zum Gerben. — Die Knoppern enthalten Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 14, 46).

20. Der Gerbstoff in den Blättern von **Ledum palustre** (Leditannsäure) (WILLIGK, *J.* 1852, 686; ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1852, 687) ist nach ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie.

21. Myrobolanen sind die Früchte von Terminalia Chebula *Willd.* (Myrobolanus Chebula *Gärt.*). Ihre Schale ist sehr gerbstoffreich. Sie dienen zum Gerben und in der Färberei. — Sie enthalten dieselbe Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ wie die Dividivischoten (LÖWE, *Fr.* 14, 44).

22. Gerbstoff der **Persea lingue** $C_{17}H_{17}O_9$ (ARATA, *G.* 11, 245). Blassrosenrothes Pulver. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Mit conc. Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin gebildet. Gleicht dem Gerbstoffe aus Quebracho colorato, Katechu u. s. w.

23. Die Nadeln von **Pinus** sylvestris enthalten Pinitannsäure $C_7H_8O_4$ (S. 529), die sich auch in den grünen Theilen von Thuja occidentalis findet.

24. Ratanhia. Die Wurzel von Krameria triandria *Ruiz, Pavon* bildet die in der Medicin als adstringirendes Mittel benutzte Peru-Ratanhia. Man bereitet daraus ein wässriges Extrakt, welches eine Glukosidgerbsäure (S. 1814) und das stickstoffhaltige Ratanhin enthält.

25. Im **Rhabarber** ist eine Glukosidgerbsäure enthalten (S. 1814).

26. Die Blätter von **Rhododendron ferrugineum** halten Rhodotannsäure $C_{14}H_{14}O_8$ (S. 1617).

27. Sumach wird durch Malen der getrockneten Blätter von Rhus coriaria *L.* bereitet. Die beste Sorte ist der sicilianische, dann folgen der spanische, portugisische und griechische Sumach. — Rhus cotinus *L.* liefert den Sumach von Ungarn und Südtyrol, Coriaria myrtifolia *L.* den provençalischen Sumach. — Sumach enthält 13—16,5% Gerbstoff (WAGNER). Er wird sehr viel zum Gerben und in der Färberei verwendet. — Sicilianischer Sumach enthält Galläpfelgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 12, 128).

28. Die **Theeblätter** enthalten Eichengerbsäure (ROCHLEDER, *A.* 63, 205) und daneben Gallussäure, Oxalsäure, Theïn, Quercetin (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271). Der Gerbstoffgehalt des Thees beträgt 5—19% (CLARK, *J.* 1876, 1149), meist etwa 10% (ALLEN, *J.* 1874, 1041). Quantitative Bestimmung der Gerbstoffes im Thee: ALLEN.

29. Die in Apotheken verwendete **Tormentillwurzel** (von Potentilla Tormentilla *Sib.*) enthält Chinovasäure, Tormentillroth, Tormentillgerbsäure und eine Säure, die beim Kochen mit Kali Ellagsäure liefert (REMBOLD, *A.* 145, 5).

Tormentillgerbstoff $C_{26}H_{22}O_{11}$ (bei 120°). Amorph, röthlich. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Fällt Leimlösung.

Tormentillroth $C_{26}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Findet sich in der Tormentillwurzel und entsteht beim Kochen von Tormentillgerbstoff mit verd. Schwefelsäure. Es wird hierbei kein Zucker abgeschieden. — Rothbraun, amorph. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. Ist wahrscheinlich identisch mit Ratanhiaroth und Kastanienroth.

30. Wallonen sind die Fruchtbecher einiger Eichen. Die griechischen Wallonen

stammen von Quercus graeca *Kotschy*, die kleinasiatischen von Quercus Vallonea *Kotschy*. Sie werden zum Gerben und auch in der Färberei benutzt. Gerbstoffgehalt: 19—27% (WAGNER).

31. Gerbstoff der Baumrinde der **Weichselkirsche** (Cerasus acida *Borckh.*) (ROCHLEDER, *Z.* 1870, 177). Aus dem wässrigen Dekokt der Rinde wird zunächst durch Zinkacetat **Fuscophlobaphen** $C_{27}H_{28}O_{12}$ gefällt. Es ist dies ein amorpher, brauner Körper, in Alkohol löslich und daraus durch Aether fällbar. Oxydirt sich leicht zu $C_{27}H_{28}O_{14}$. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Säuren in ein ziegelrothes Harz $C_{21}H_{18}O_8 + {}^1/_2H_2O$ (bei 105°) und ein Kohlenhydrat. Wird von Natriumamalgam in einen fleischrothen Körper $C_{27}H_{26}O_{11} + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) übergeführt.

Nach der Abscheidung von Fuscophlobaphen, aus dem wässrigen Dekokt der Rinde, wird durch Bleizucker **Rubrophlobaphen** $C_{35}H_{24}O_{17}$ (?) und Gerbstoff gefällt. Aus dem Bleiniederschlag nimmt Essigsäure nur Rubrophlobaphen auf. Dieser Körper ist ziegelroth, löslich in Alkohol und Kalilauge.

Der **Gerbstoff** $C_{21}H_{20}O_{10} + {}^1/_2H_2O$ ist löslich in Wasser und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Leimlösung giebt er nur eine Trübung. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird ein rother Körper abgeschieden, aber kein Zucker gebildet.

32. Die Rinde einiger **Weiden** (Salix caprea *L.*, S. pentandra *L.*, S. arenaria *L.*) werden zum Gerben benutzt. Sie finden auch in der Medicin Verwendung (namentlich S. fragilis *L.*, S. purpurea *L.* u. a.).

33. Gerbstoff des **Rothweins** (Oenotannin). *Darstellung.* Der mit Soda genau neutralisirte Wein wird mit NH_4Cl gefällt und die hierdurch vom Farbstoff befreite Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupfercarbonat digerirt. Man zerlegt hierauf den Kupferniederschlag durch H_2S (GAUTIER, *Bl.* 27, 496). — Farblose krystallinische Häutchen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid einen bouteillengrünen Niederschlag. Wird von Leimlösung unvollständig gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber eine heiße, ammonialische Silberlösung. Geht an feuchter Luft rasch in einen unlöslichen, rosenrothen und dann braunrothen Körper über. Der rosenrothe Körper ist vielleicht identisch mit dem Farbstoffe des Rothweins.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

CCXXXI. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

Die weitaus größte Zahl der natürlich vorkommenden Basen ist sauerstoffhaltig, nicht flüchtig und fest. Es sind bisher nur drei leicht flüchtige Alkaloïde beobachtet: Coniin, Nikotin und Sparteïn. Dieselben sind sauerstofffrei und werden durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Alkalien oder Erden gewonnen.

Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind größtentheils wenig löslich in Wasser. Man gewinnt sie daher am einfachsten durch Extrahiren der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Fällen der Lösung durch Alkalien oder Erden. Zur Reinigung wird dann der Niederschlag in Alkohol oder Aether aufgenommen. Für die Darstellung im Kleinen wendet man zweckmäßig, statt des Alkohols, Fuselöl an (USLAR, ERDMANN, *A.* 120, 121) oder Chloroform oder eine Mischung gleicher Volume Chloroform und Aether (ALLEN, *Fr.* 21, 152). Das Alkaloïd geht dann in das Chloroform über und wird dieser Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Es bleiben nun Beimengungen des rohen Alkaloïds im Chloroform zurück. Aus der salzsauren Lösung kann man das nunmehr gereinigte Alkaloïd durch Alkalien wieder abscheiden und aufs neue in $CHCl_3$ aufnehmen. Dies Verfahren ist namentlich zum Nachweise von Alkaloïden geeignet.

Außer im freien Zustande lassen sich die Alkaloïde auch im gebundenen Zustande durch verschiedene Reagenzien fällen. So bildet das Tannin mit den meisten Alkaloïden unlösliche Verbindungen, aus denen durch Kalk u. s. w. das Alkaloïd wieder abgeschieden werden kann (HENRY, *A.* 13, 96; 15, 300). Andere Fällungsmittel der Alkaloïde sind:

1. Eine Lösung von Quecksilberjodid in KJ, d. h. von Sublimat in Jodkalium. Mit einer Lösung, die 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter enthält, lassen sich die Alkaloïde titrimetrisch bestimmen (F. MAYER, *J.* 1863, 703; Bemerkungen dagegen: PRESCOTT, *Am.* 2, 294). Um aus dem Niederschlage das Alkaloïd auszuziehen, behandelt

man denselben am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge (MAYER, *A.* 133, 236).

2. Eine Lösung von Jodwismuth in KJ (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 478). Der Niederschlag wird durch Natron zerlegt und das freie Alkaloïd in Benzol aufgenommen. Das Fällungsmittel bereitet man durch Eingießen von Jodkalium (272 g KJ gelöst in wenig Wasser) in eine Wismuthlösung (80 g Magisterium Bismuthi und 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,18). Durch starkes Abkühlen wird aus der Lösung der Salpeter entfernt und die Lösung dann bis zu 1 Liter verdünnt. Man bewahrt sie im Dunkeln auf (KRAUT, *A.* 210, 310). Zur Fällung der Alkaloïde benutzt man eine 2—5procentige Lösung derselben in Jodwasserstoffsäure. Die gefällten Doppeljodüre scheiden beim Waschen mit Wasser Wismuthoxyjodid ab; mit Alkohol lassen sie sich auswaschen. Sie lösen sich meist in kochendem Weingeist, namentlich auf Zusatz von etwas HJ. Am häufigsten entsprechen die Doppeljodüre der Formel $3NR_4J.2BiJ_3$. Verhalten der Jodwismuthlösung gegen verschiedene Alkaloïde: MAUGINI, *G.* 12, 155.

3. Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Dieses Salz bewirkt nur Fällungen mit den Salzen der Alkaloïde; die freien Alkaloïde werden nicht davon gefällt.

4. Rhodankalium und ein Metallsalz (z. B. $ZnSO_4$) (SKEY, *J.* 1868, 747). Die Niederschläge sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und werden durch Alkalien zerlegt.

5. Pikrinsäure (KEMP, *A.* 40, 317). Dieselbe fällt übrigens viele Alkaloïde nicht (vrgl. HAGER, *Fr.* 9, 110).

6. Ein Reagenz von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHEIN, *A.* 104, 45). Zur Darstellung derselben fällt man Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, löst den gut gewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung, verdunstet die Lösung zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt sich derselbe hierdurch, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Die Salzmasse wird nun mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt und so viel Wasser zugegeben, dass auf 1 Thl. Salzmasse 10 Thle. Lösung kommen. Die Phosphormolybdänsäure ist dadurch ein werthvolles Reagenz auf Alkaloïde, dass die Fällungen in sauren Lösungen vorgenommen werden können und daher sofort ziemlich reine Alkaloïde liefern. Ferner werden durch dieses Reagenz alle Alkaloïde gefällt und ist es dadurch möglich geworden, auch die früher unbekannten leicht löslichen Alkaloïde zu isoliren. Aus den Niederschlägen gewinnt man die freien Alkaloïde durch Behandeln der Niederschläge mit $BaCO_3$.

7. Statt der Phosphormolybdänsäure kann in den meisten Fällen die wohlfeilere Phosphorwolframsäure zum Fällen der Alkaloïde benutzt werden (SCHEIBLER, *Fr.* 12, 315). Man nimmt die Fällung in schwefelsauren Lösungen, mit einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Soda, vor und zerlegt die Niederschläge durch Baryt.

8. Endlich verdient noch erwähnt zu werden, daſs Kohle (namentlich Thierkohle) aus wässrigen Lösungen viele Alkaloïde aufnimmt. Durch Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. kann man der Kohle das Alkaloïd entziehen.

Die Alkaloïde verbinden sich direkt mit Säuren. Ihre jodwasserstoffsauren Salze sind ausgezeichnet durch das Vermögen, direkt Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden, ganz wie die Jodüre der (künstlich dargestellten) Ammoniumbasen. Alle diese Verbindungen sind gefärbt und polarisiren das Licht wie Turmalin (JÖRGENSEN, *Z.* 1869, 676). WAGNER (*J.* 1861, 867) empfiehlt eine Lösung von (2,7 g) Jod (in 1 l Jodkaliumlösung) zum Titriren der Alkaloïde anzuwenden. Man fällt das Alkaloïd mit überschüssiger Jodlösung aus und titrirt das überschüssige Jod durch Natriumhyposulfitlösung. Handelt es sich blos um den Nachweis von Alkaloïden, so wird der Niederschlag des Superjodids in $Na_2S_2O_3$ gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Jod gefällt. Behandelt man nun den Niederschlag mit SO_2 und verdampft, so hinterbleibt das Alkaloïd als Sulfat (WAGNER, *Z.* 1866, 448).

Charakteristisch für manche Alkaloïde ist, dass sie beim Kochen mit einer wässrigen Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) eine rothe Lösung geben, die durch besondere Absorptionsstreifen ausgezeichnet ist (FRAUDE, *B.* 12, 1558).

Die Alkaloïde verhalten sich im allgemeinen wie Alkoholbasen. Viele von ihnen sind als sekundäre oder tertiäre Basen aufzufassen, da in ihnen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden kann. Ist das Alkaloïd eine tertiäre Base, so gelingt es natürlich nur einmal ein Alkyljodid anzulagern. Mit Acetaldehyd, Önanthaldehyd und Benzaldehyd verbinden sich die Pflanzenalkaloïde nicht (SCHIFF, *B.* 11, 834).

1. Alkaloïde in **Achillea moschata.** *Vorkommen.* In Achillea millefolium (ZANON, *A.* 58, 21); in Ach. moschata (PLANTA, *A.* 155, 153).

1. **Achilleïn** $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$. *Darstellung.* Das vor der Blüthe gesammelte Kraut („Iva"),

ohne Wurzeln, wird mit Wasser destillirt, das erhaltene Extrakt eingedickt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet den Alkohol und fällt aus dem Rückstande durch Zusatz von Wasser Moschatin. Das Filtrat digerirt man mit $Pb(OH)_2$, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (PLANTA). — Braunrothe Masse; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark bitter. Wird nicht gefällt durch Bleisalze. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, NH_3 (?) und

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$. Dunkelbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmeckt nicht bitter (PLANTA).

2. **Moschatin** $C_{21}H_{27}NO_7$. *Darstellung.* Siehe Achilleïn (PLANTA). — Pulver. Kaum löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt bitter.

2. Alkaloïde in **Aconitumarten.**

1. **Aconitin** $C_{33}H_{43}NO_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum Napellus (GEIGER, HESSE, *A.* 7, 276; PLANTA, *A.* 74, 257). — *Darstellung.* 1 Thl. der zerkleinerten Aconitwurzel wird mit $2^1/_2$ Thln. Alkohol und 0,05 Thln. Weinsäure ausgekocht, das alkoholische Extrakt bei möglichst niederer Temperatur verdunstet und dann durch Stehenlassen an der Luft völlig von Alkohol befreit und hierauf mit Wasser versetzt. Man filtrirt, schüttelt die wässrige Lösung mit Ligroïn aus und fällt sie dann mit K_2CO_3. Den Niederschlag löst man in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Weinsäure und fällt die weinsaure Lösung mit Soda. Den Niederschlag löst man in Aether und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Oder: man bindet das rohe Aconitin an HBr, zerlegt das auskrystallisirte Salz durch Soda und krystallisirt das freie Aconitin aus Aether um (DUQUESNEL, *Bl.* 16, 342; WRIGHT, *Soc.* 31, 150). Ausbeute: 0,03%. — Rhombische oder hexagonale Tafeln. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in $CHCl_3$; unlöslich in Ligroïn. Die kleinste Menge des Alkaloïds oder seiner Salze auf die Zunge gebracht, bewirkt nach einigen Minuten ein Jucken und Prickeln (charakteristisch). Aeuſserst giftig. Schmelzp.: 183—184° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 325). Linksdrehend (D.). Reagirt schwach basisch; bildet gut krystallisirende Salze. Sehr leicht zersetzbar. Alkalien bewirken schon in der Kälte Zersetzung; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt völlige Spaltung ein in Benzoësäure und Aconin. Dieselbe Zerlegung wird durch verdünnte Mineralsäuren bewirkt, doch tritt gleichzeitig ein Zerfallen in Wasser und Apoaconitin ein. Mit Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid wird direkt Acetyl-, resp. Benzoylapoaconitin gebildet. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl$. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl.AuCl_3$ (WRIGHT).

Apoaconitin $C_{33}H_{41}NO_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Aconitin mit (5-procentiger) Schwefelsäure oder mit gesättigter Weinsäurelösung (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 324). Man entfernt aus der Flüssigkeit die ausgeschiedene Benzoësäure durch Aether und fällt dann mit Soda. Das gleichzeitig gebildete Aconin bleibt dann in Lösung. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Aether. Ebenso giftig wie Aconitin. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HBr + 2^1/_2H_2O$. In Wasser löslicher als das Hydrobromid des Aconitins.

Acetylapoaconitin $C_{35}H_{43}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$. *Bildung.* Aus Aconitin und Essigsäureanhydrid bei höchstens 100° (WRIGHT, LUFF). — Kleine Krystalle (aus Aether). Leicht löslich in Säuren, mit ihnen amorphe Salze bildend. Schmelzp.: 180—181°.

Benzoylapoaconitin $C_{40}H_{45}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$. *Bildung.* Aus Aconitin oder Aconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Erweicht gegen 130°. Bildet amorphe Salze; das Nitrat ist nahezu unlöslich.

Aconin $C_{26}H_{39}NO_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von Aconitin mit Wasser auf 140°, oder beim Kochen desselben mit Alkalien oder Säuren. Am glattesten erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{33}H_{43}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$. — Zerflieſslicher Firniss. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in absolutem Aether. Schmilzt gegen 130°. Schmeckt äuſserst bitter. Bildet nur amorphe Salze. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird nur in sehr concentrirter Lösung durch KOH gefällt. — $3C_{26}H_{39}NO_{11}.2HCl$ (?). — $C_{26}H_{39}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag; leicht zersetzbar. In Wasser löslicher als das Aconitin-Goldsalz. — $C_{26}H_{39}NO_{11}.HJ.HgJ_2$. Weiſser, flockiger Niederschlag. — $7C_{26}H_{39}NO_{11}.H_2SO_4$ (?).

2. **Pikroaconitin** $C_{31}H_{45}NO_{10}$. *Vorkommen.* Wurde von WRIGHT (*Soc.* 31, 146), neben Aconitin, in einer käuflichen Wurzel aufgefunden, die als von Aconitum Napellus abstammend angegeben wurde. — Amorpher Firniss. Schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Nicht giftig. Schmilzt nicht bei 100°. Bildet sehr leicht gut krystallisirte Salze. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl + 1^1/_2H_2O$. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl.AuCl_3$. Canariengelber, amorpher Niederschlag, äuſserst wenig löslich in Wasser. — Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Pikraconin $C_{24}H_{41}NO_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln von Pikroaconitin mit alkoholischem Kali u. s. w. (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 332). — Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{24}H_{41}NO_9.HJ.HgJ_2$.

3. **Pseudaconitin** $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum ferox (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 151). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (0,05 % vom Gewichte des Alkohols) ausgezogen, der Auszug verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst. Das auskrystallisirte Pseudaconitin wird aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln oder sandige Krystalle; scheidet sich bei raschem Verdunsten (besonders der alkoholischen Lösungen) firnissartig ab. In Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin. Wenig löslich in Wasser und Kalilauge, etwas leichter in NH_3 und Soda. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 104—105°. Bei 130—140° tritt Zersetzung ein, unter Abscheidung von Wasser. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, im Rohr, auf 100° tritt Spaltung in Pseudaconin und Protokatechudimethyläthersäure ein. Erhitzt man auf 140°, so werden Protokatechudimethyläthersäure und Apopseudaconin gebildet. Mineralsäuren bewirken eine Spaltung in Wasser und Apopseudaconitin, während mit Essigsäure Acetylapopseudaconitin gebildet wird. — Die Salze des Pseudaconitins sind meist amorph, nur das Nitrat krystallisirt. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ.HgJ_2$. Amorpher, flockiger Niederschlag. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.NHO_3 + 3H_2O$.

Apopseudaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure und Pseudaconin, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten Mineralsäuren. Erhitzt man mit einer gesättigten, wässrigen Weinsäurelösung auf 100°, so entsteht nur Apopseudaconitin (WRIGHT, LUFF). — Krystallisirt (aus Aether) in denselben Formen wie Pseudaconitin. Schmilzt (wasserfrei) bei 102—103°. — $C_{36}H_{47}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — Das Nitrat krystallisirt.

Acetylapopseudaconitin $C_{38}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11} + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pseudaconitin mit 12 Thln. Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° (WRIGHT, LUFF). — Krystallinisch. In Alkohol und namentlich in Aether weniger löslich als Pseudaconitin. Schmilzt gegen 115°. Bildet ein gut krystallisirtes Nitrat; auch das Golddoppelsalz kann aus Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Benzoylapopseudoconitin $C_{43}H_{51}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11} + H_2O$. *Bildung.* Aus Pseudaconitin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Löst sich in Säuren, mit diesen Verbindungen eingehend. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Rosetten. — Das Nitrat krystallisirt.

Pseudaconin $C_{27}H_{41}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten Mineralsäuren oder besser mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160). — Hellgelber Firniss. Schmilzt im Wasserbade. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Löslich in Aether. Bildet amorphe Salze. Kann auf 120—130° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung in der Hitze. — $C_{27}H_{41}NO_8.HJ.HgJ_2$. Weißer, amorpher Niederschlag.

Apopseudaconin $C_{27}H_{39}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit alkoholischem Natron auf 140° (WRIGHT, LUFF). — Gleicht ganz dem Pseudaconin.

Diacetylapopseudaconin $C_{31}H_{43}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_2H_3O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus Pseudaconin und Essigsäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 330). — Amorpher Firniss. Schmilzt unter 100°. Wenig löslich in Wasser. Liefert nur amorphe Salze.

Dibenzoylapopseudaconin $C_{41}H_{47}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_7H_5O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus Pseudaconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Gleicht dem Diacetylderivat, ist aber in Wasser fast unlöslich.

4. **Japaconitin** $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum japonicum (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 387). — *Darstellung.* Man erschöpft die Wurzel mit Alkohol und etwas Weinsäure (1 Thl. Säure auf 100 Thle. Alkohol) — doch dürfte dieser Säurezusatz überflüssig sein — verdunstet das alkoholische Extrakt, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man fällt nun das Extrakt mit Soda und schüttelt sofort mit Aether und die ätherische Lösung mit Weinsäure. Das Japaconitin geht in die Weinsäurelösung über und wird daraus durch Soda und Aether ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers krystallisirt das Alkaloïd aus; ein klebriges Alkaloïd bleibt gelöst. Das Japaconitin wird aus Aether umkrystallisirt. — Krystalle; löslich in Aether. Schmelzp.: 184—186°. Bleibt beim Erhitzen mit conc. wässriger Weinsäurelösung auf 100° unverändert. Wird

von alkoholischem Kali leicht gespalten in Benzoësäure und Japaconin. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid wird Tetrabenzoyljapaconin gebildet. — $C_{66}H_{88}N_2O_{21}.2HBr + 5H_2O$. Krystalle. — Das Nitrat krystallisirt.

Japaconin $C_{26}H_{41}NO_{10}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Japaconitin mit alkoholischem Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2C_{26}H_{41}NO_{10} + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Gelblichweißer Firniss. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$; fast unlöslich in Aether. Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{26}H_{41}NO_{10}.HJ.HgJ_2$.

Tetrabenzoyljapaconin $C_{54}H_{59}NO_{15} = C_{26}H_{39}(C_7H_5O)_4NO_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Japaconitin oder Japaconin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° (W., L.). — Amorphe Flocken. Leicht löslich in Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren; wird aus der Lösung in Weinsäure nicht durch Aether ausgezogen. — Das Nitrat ist undeutlich krystallinisch und fast unlöslich.

3. Alkoïde der **Alstoniarinde** (von Alstonia constricta — Melbourne) (HESSE *A.* 205, 360).

1. **Alstonin** (Chlorogenin) $C_{21}H_{20}N_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ligroïn ausgeschüttelt, welches Porphyrin, Porphyrosin und Alstonidin aufnimmt. Die wässrige Schicht wird dann mit Natron übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man setzt zur Chloroformlösung Wasser und Essigsäure, destillirt das Chloroform ab und fällt aus dem Rückstand durch Natron Alstonin. — Braune, amorphe Masse. Schmilzt unter 100° und nach dem Entwässern bei etwa 195°. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Starke Base; die Salze sind meist amorph; mehrere derselben sind in H_2O leicht löslich und werden durch einen Ueberschuss an Säure gefällt.

Salze: HESSE, *A. Spl.* 4, 48. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber Niederschlag; löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Bräunlichgelber Niederschlag (H., *A.* 205, 365). — $(C_{21}H_{20}N_2O_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, löslich in reinem Wasser.

2. **Porphyrin** $C_{21}H_{25}N_3O_2$. *Darstellung.* Siehe Alstonin. Die Lösung des Porphyrins in Ligroïn wird mit Wasser und Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag löst man in Aether und behandelt die Lösung mit Thierkohle, wodurch Alstonin und Porphyrosin entfernt werden. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3, trocknet den Niederschlag und löst ihn in Ligroïn. Ausbeute: 0,03%. — Amorphe, weiße Masse. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zeigt in saurer Lösung blaue Fluorescenz. Löst sich in conc. Salpetersäure mit Purpurfarbe und in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (vrgl. HESSE *A. Spl.* 4, 42). — $(C_{21}H_{25}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Niederschlag.

3. **Alstonidin.** *Darstellung.* Siehe Porphyrin. Der in Ligroïn schwer oder nicht lösliche Antheil des Porphyrins besteht wesentlich aus Alstonidin. Man löst denselben in wenig kochendem Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Beim Erkalten krystallisirt Alstonidinsulfat. — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Aceton, starkem Alkohol und in heißem, verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und fluorescirt blau. Löst sich in Vitriolöl und conc. Salpetersäure farblos auf, in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Die Salze krystallisiren zum Theil sehr gut.

Die Rinde von Alstonia spectabilis *R. Brown* (Java, Molukken, Timor) hält viel Echitamin, daneben Ditamin, Echitenin, Alstonamin und Echicerin (vrgl. Alkaloïde der Ditarinde) (HESSE *A.* 203, 170).

4. **Aribin** $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Arariba rubra *Mart.*, die (in Brasilien) zum Rothfärben der Wolle benutzt wird (RIETH, Dissertation. Göttingen, 1861). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung stark eingeengt, mit Soda nahezu neutralisirt und mit Bleizucker ausgefällt. Das Filtrat wrd durch H_2S entbleit, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verd. Salzsäure und fällt aus der salzsauren Lösung durch conc. Salzsäure salzsaures Aribin. — Krystallisirt, bei raschem Eindampfen der ätherischen Lösung, in wasserfreien, rhombischen Pyramiden, oder mit $8H_2O$ in vierseitigen, platten Säulen. Löslich in 7762 Thln. Wasser von 23°, leichter in heißem; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Inaktiv. Schmelzp.: 229°. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, aus hellgelben Nadeln bestehend. — $C_{23}H_{20}N_4.H_2SO_4$; — $C_{23}H_{20}N_4.2H_2SO_4$.

Diäthylaribinjodid $C_{23}H_{20}N_4(C_2H_5J)_2$. *Darstellung.* Aus Aribin und Aethyljodid (R.). — Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit Silberoxyd das freie Diäthylaribin, das sich nicht weiter äthyliren lässt.

5. Alkaloïde in der Quebrachoblanco-Rinde von **Aspidosperma Quebracho** *Schlecht.*

(HESSE, *A.* 211, 251). Die Rinde wird in Santiago als Fiebermittel benutzt. Die Alkaloïde sind darin meist an Gerbsäure gebunden. Aeltere Rinden halten weniger Alkaloïde (0,3%), als jüngere (bis zu 1,4%) (HESSE). Erkennung der Rinde: FRAUDE, *B.* 14, 319.

1. **Aspidospermin** $C_{22}H_{30}N_2O_2$ (FRAUDE *B.* 11, 2190; 12, 1560). *Darstellung.* Die Rinde (3 Thle.) wird mit 10 Thln. Wasser und 0,1 Thl. Vitriolöl kalt extrahirt, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann mit Soda gefällt. Das in Lösung verbliebene Aspidospermin gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Phosphorwolframsäure und Zerlegen des Niederschlages mit Baryt. Man zieht das gefällte Aspidospermin mit starkem Alkohol aus, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt den meisten Alkohol ab und giebt zum Rückstande Wasser. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FR.). — Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit NH_3, mit Aether oder $CHCl_3$ extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers (oder $CHCl_3$) bleibt ein Gemisch von Basen, das man in wenig kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren Aspidospermin und Quebrachin aus, die man in Alkohol löst und mit 1—2 Mol. HCl. versetzt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst Quebrachinsalz aus. Oder: man löst das rohe Basengemisch in verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung in der Wärme mit NH_3, so dass sie noch sauer bleibt. Das gefällte Aspidospermin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Spiefsige Prismen oder zarte Nadeln. Schmelzp.: 205—206°. Löslich in 6000 Thln. Wasser von 14°; in 48 Thln. Alkohol (von 99%) bei 14°; in 106 Thln. absoluten Aethers bei 14°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -100,2°$ (bei t = 15, p = 2 in 97 proc. Alkohol); — 83,6° (in $CHCl_3$, bei t = 15 und p = 2); — 61,6 (in Wasser und 3 Mol. HCl) (H.) Das Alkaloïd und besonders seine Salze schmecken bitter. Verreibt man sehr wenig des Alkaloïds mit einigen Tropfen Vitriolöl und bringt einige Körnchen PbO_2 hinzu, so färbt sich die Säure braun und dann kirschroth. Wendet man, statt des Bleisuperoxyds, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung an, so entsteht eine braune Zone, die allmählich in Olivengrün übergeht. Beim Kochen von Aspidospermin mit Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. 1,13—1,14) entsteht eine intensiv rothe Färbung, und die Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE *B.* 12, 1559). Aus salzsaurem Platinchlorid fällt Aspidospermin einen blauen Niederschlag. — Sehr schwache Base; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Aus der Lösung der Salze kann ein Theil der Base durch Aether oder $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze krystallisiren schwer. — $3C_{22}H_{30}N_2O_2.4HCl$. Gleicht dem Sulfat (FR.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; färbt sich beim Kochen mit Platinchloridlösung tiefviolett (FR.). Blassgelber, amorpher Niederschlag, der $4H_2O$ enthält (H.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Durchscheinendes Harz, löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (FR.). — Das Chromat ist ein gelber Niederschlag, der an der Luft grün wird (FR.).

2. **Aspidospermatin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aspidospermins und Quebrachins (s. o.) wird verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit $NaHCO_3$ gefällt. Das Filtrat versetzt man allmählich mit NH_3, so lange noch ein flockiger Niederschlag von Aspidsoamin erfolgt, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron und schüttelt es mit Aether aur. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei bleibt Hypoquebrachin ungelöst. Das aus dem Ligroïn sich ausscheidende krystallisirte Aspidospermatin trennt man mechanisch von den mit ausgeschiedenen, amorphen Massen, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Ligroïn um (HESSE, *A.* 211, 259). — Warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%); bei t = 15°, p = 2 ist $[\alpha]_D = -72,3°$. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin, giebt aber, in Alkohol gelöst, mit wenig $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Es giebt mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ gelbe amorphe Niederschläge. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

3. **Aspidosamin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Das gefällte Aspidosamin (s. oben) wird wiederholt aus essigsaurer Lösung durch NH_3 gefällt und dann mit Ligroïn behandelt (HESSE). — Wird aus saurer Lösung durch NH_3 als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch (?) wird. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Schmelzp.: 100°. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ dunkelblau wird. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung fuchsinroth. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Wird aus den Salzen durch Aetzalkalien,

NH_3 und Baryt, aber nicht durch $NaHCO_3$ gefällt. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

4. **Hypoquebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_2$. *Darstellung.* Das rohe Hypoquebrachin (S. 1895) löst man in Essigsäure, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus (HESSE). — Gelber Firniss, der gegen 80° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich bald violett. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin. Schmeckt bitter. Starke Base; die Salze sind gelb, amorph, löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es giebt mit Na_2PtCl_6 einen gelben, amorphen Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, der sich, frisch gefällt, in kochender Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Löung scheidet nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ab.

5. **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$. *Darstellung.* Siehe Aspidospermin (S. 1895). Das salzsaure Quebrachin krystallisirt man wiederholt aus kochendem Wasser um, zerlegt es durch Soda und löst die freie Base in Alkohol (HESSE, *A.* 211, 265). — Zarte Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien; leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 216°. Rechtsdrehend; bei t = 15° und p = 2 ist $[\alpha]_D = +62{,}5°$ (für die Lösung in Alkohol von 97%), und = +18,6° (für $CHCl_3$). Die Lösung in Vitriolöl wird nach einigen Minuten bläulich. Auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ wird dieselbe blau und dann rothbraun. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb gefärbt. Die Lösungen des Quebrachins schmecken intensiv bitter; die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wird aus den Salzen durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. — Die Salze krystallisiren leicht. — $C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl$. Platte Nadeln oder kleine sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Große Würfel oder kurze Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln; äußerst schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol. — Tartrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Atlasglänzende Tafeln und Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Citrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_6H_8O_7$. Warzenförmig gruppirte, kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

6. **Quebrachamin.** *Darstellung.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in der alkoholischen Mutterlauge des vom Quebrachin getrennten Aspidospermins (HESSE). — Langgestreckte, atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolett. Färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb und dann gelblich roth. Schmeckt bitter. Reagirt alkalisch. — Das salzsaure Salz ist amorph.

Paytin $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. *Vorkommen.* In der weißen Chinarinde von Payta (HESSE *A.* 154, 287; vrgl. *A.* 178, 252), die von einer Aspidosperma-Art herrührt (HESSE, *A.* 211, 280). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Soda und Aether behandelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die saure Flüssigkeit mit NH_3, bis sie nur schwach sauer reagirt, und fällt mit KJ. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Soda und Aether behandelt. — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Verhält sich gegen Goldchlorid wie Chinamin. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung wird bald blau und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Die Lösung in $ClHO_4$ färbt sich beim Kochen fuchsinroth. Linksdrehend, für die Lösung in Alkohol und bei p = 0,45 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = -49{,}5°$ (HESSE *A.* 166, 272). Liefert beim Glühen mit Natronkalk indifferentes Payton, das in Nadeln und Blättchen sublimirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. — $C_{21}H_{24}N_2O.HCl$. Prismen; löslich bei 15° in 16,6 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Das HJ-Salz bildet Prismen, die sich erheblich in kaltem Wasser lösen, aber gar nicht in Jodkaliumlösung.

Paytamin $C_{21}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben Paytin, in der weißen Rinde von Payta (?) (HESSE *A.* 154, 293; *B.* 10, 2161). Ist ein Umwandlungsprodukt des Paytins (HESSE, *A.* 211, 280). Wird aus neutraler Lösung **nicht** durch KJ gefällt (Trennung von Paytin). — Amorph; leicht löslich in Aether. Giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung, wie Chinamin. Wird durch $PtCl_4$ gefällt. Die Salze sind amorph. Liefert beim Glühen mit Natronkalk kein Payton. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Paytin.

6. **Atherospermin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Atherosperma moschatum

(ZEYER *J.* 1861, 769). — Pulver. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 128°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol; löslich in $CHCl_3$.

7. Atropin.

1. **Atropin** (Daturin) $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Atropa Belladonna (GEYGER, HESSE, *A.* 5, 43; 6, 44; MEIN, *A.* 6, 67). In den Samen von Datura Strammonium (GEYGER, *A.* 7, 272; PLANTA, *A.* 74, 246, 252). In Atropa Belladonna kommt außerdem in kleiner Menge Hyoscyamin vor; Datura Strammonium hält überwiegend Hyoscyamin, neben wenig Atropin (LADENBURG, *A.* 206, 279; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196) fand in der Datura mehr Atropin als Hyoscyamin. — *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von tropasaurem Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$ mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *B.* 12, 942; 13, 104). — *Darstellung.* Der Saft der kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonna wird auf 80—90° erwärmt und je 1 l des Filtrates mit 4 g KOH und 30 g $CHCl_3$ geschüttelt. Man destillirt die Chloroformlösung ab, entzieht dem Rückstande durch verd. Schwefelsäure das Atropin, fällt die saure Lösung mit K_2CO_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Oder je 30 g des officinellen Belladonnaextraktes löst man in 100 g Wasser und giebt 2 g KOH und 15 g $CHCl_3$ hinzu (RABOURDIN, *J.* 1850, 432). — Die getrockneten Belladonnablätter werden mit einer 1 procentigen Weinsäurelösung ausgekocht, die Lösung eingedampft (bis auf 1 Thl. für je 5 Thle. Blätter) und das Extrakt mit der fünffachen Menge starken Alkohols bei 50° behandelt. Man verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und zerlegt ihn dann durch Kali. Das freie Atropin wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand in verd. Schwefelsäure gelöst und dann mit K_2CO_3 zerlegt. — Die trocknen Blätter halten mehr Atropin als ein gleiches Gewicht Wurzeln (LEFORT, *J.* 1872, 761). — Zur Reinigung wird das Atropin aus der sauren Lösung durch K_2CO_3 fraktionnirt gefällt und der Niederschlag wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (SCHMIDT). Vgl. Hyoscyamin.

Reaktionen des Atropins: SCHMIDT. — Verdunstet man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbade, zur Trockne und übergießt den Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol, so tritt eine violette Färbung auf, die bald in Roth übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Reaktionen des Atropins: PESCE, *J.* 1880, 985.

Versetzt man eine conc. alkoholische Atropinlösung mit dem 5—6fachen Volumen Wasser, so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden in charakteristischen, glänzenden Nadeln (MEIN; Krystallform: LÜDECKE, *A.* 208, 204). Scheidet sich aus starkem Alkohol amorph ab. Schmelzp.: 114° (LADENBURG); 115—115,5° (SCHMIDT). Sehr schwach linksdrehend (SCHMIDT). Löslich in 300 Thln. kalten Wassers; fast in jedem Verhältniss in Alkohol, weniger leicht in Aether (PLANTA); leicht löslich in $CHCl_3$ und Toluol. Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl schwachen Orangeblüthengeruch (GULIELMO, *F.* 2, 404). Erhitzt man das Gemisch bis zur Bräunung und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so tritt ein an Schleeblüthen und Spiraea erinnernder Geruch auf (SCHMIDT). Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch wird Benzoësäure gebildet (LUDWIG, *J.* 1861, 535). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. Zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat oder Salzsäure zunächst in Tropin und Tropasäure (LOSSEN, *A.* 138, 230). Die Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ spaltet sich durch eine weitere Reaktion in Wasser, Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Isatropasäure (LOSSEN; KRAUT, *A.* 128, 280; 133, 87; 148, 236). Bleibt Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen, so wird es langsam zersetzt; es entstehen aber nur Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* 148, 240). Erhitzt man Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130°, so entstehen Tropin, Tropa-, Atropa- und Isatropasäure (LOSSEN) und bei 180° Tropidin. Durch mehrtägiges Erwärmen mit Barytwasser auf 58° werden Tropin, Tropasäure und nur wenig Atropasäure gebildet (KRAUT). Eine alkoholische Atropinlösung färbt sich auf Zusatz von Cyan roth. Atropin wird durch Gerbsäure gefällt. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen käsigen, Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Einsäurige Base; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Atropin ist stark giftig (tödtliche Dosis 0,05—0,2 g). Ins Auge gebracht bewirkt es eine Erweiterung der Pupille (ein Tropfen einer 1/2 proc. Lösung genügt zu einer mehrstündigen Wirkung). In der Medicin wird, der größeren Löslichkeit wegen, meist nur das Sulfat benutzt. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht (PLANTA). Giebt mit $PtCl_4$ einen pulverigen, sich harzartig zusammenballenden Niederschlag, der in Salzsäure sehr leicht löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheidet sich das Platinsalz $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ in monoklinen (LÜDECKE, *A.* 208, 210) Krystallen aus, die unter Zersetzung bei 207—208° schmelzen (SCHMIDT). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallisirt. Schmelzp.: 135—137°. Glanzlos; schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG). 100 g wässrige Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,137 g Salz (L.).

Wenig löslich in Wasser (PLANTA). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_2$. Braune, diamantglänzende Prismen (JACOBSEN, *J. pr.* [2] 3, 329). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_4$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter (JACOBSEN). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystallinisch (PLANTA). — Isovalerat $C_{17}H_{23}NO_3.C_5H_{10}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 32°. Aeuſserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (CALLMANN, *J.* 1858, 376).

Nach PESCI (*G.* 12, 59) ist Daturin verschieden von Hyoscyamin. Zur Darstellung von Daturin werden die zerquetschten Samen von Datura Strammonium wiederholt 24 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Alkohol, der mit 3 g Weinsäure per 1 versetzt ist, kalt digerirt. Man destillirt die alkoholische Lösung ab, löst den Rückstand in Wasser, verdunstet die wässrige Lösung, giebt zum Rückstande überschüssiges Natron und schüttelt mit Benzol aus. Die Benzollösung schüttelt man mit verd. H_2SO_4, übersättigt die saure Flüssigkeit mit NH_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird stark concentrirt und mit viel Ligroïn versetzt. — Nadeln. Liefert beim Behandeln mit NHO_3 Apoatropin. Eine 1-procentige essigsaure Lösung von Daturin wird durch Platinchlorid nicht gefällt (die Atropinlösung wird hierbei krystallinisch gefällt). Das Daturingolddoppelsalz schmilzt bei 137—139°.

Aethylatropin $C_{19}H_{27}NO_3 = C_{17}H_{22}(C_2H_5)NO_3$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Atropin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (LOSSEN, *A.* 138, 239). — Die freie Base, aus dem HJ-Salze durch Ag_2O abgeschieden, ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen mit Aethyljodid liefert sie Aethyltropin. — $(C_{19}H_{27}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus kochendem Wasser); in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{19}H_{27}NO_3.HJ$. Krystallinisch.

Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2 = C_6H_5.C(CH_2).CO.C_8H_{14}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Atropin oder Daturin mit Salpetersäure (PESCI, *G.* 11, 538; 12, 60). — Prismen. Schmelzp.: 60—62°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Ligroïn und Fuselöl, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° in Tropin, Isatropasäure und Atropasäure und mit Barytwasser bei 100° in Tropin und Atropasäure. Wird von nascirendem Wasserstoff zu Hydroapoatropin reducirt. — Erweitert nicht die Pupille. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 106—108°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen.

Hydroapoatropin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5.CH(CH_3).CO.C_8H_{14}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Apoatropin mit nascirendem Wasserstoff (PESCI, *G.* 11, 547). — Oelig. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° in Hydroatropinsäure und Nitropin. Bildet mit $HgCl_2$ eine krystallisirte Verbindung.

Tropin $C_8H_{15}NO = C_5H_7(C_2H_4.OH)N(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Tropasäure, bei der Zerlegung des Atropins (KRAUT, *A.* 128, 281; 133, 87) oder Hyoscyamins (LADENBURG, *A.* 206, 292) durch Baryt oder Salzsäure. Wendet man gesättigte Barytlösung zur Spaltung des Atropins an, so bleibt, nach dem Entfernen des Baryts durch CO_2, atropasaures Tropin in Lösung, das man durch HCl zerlegt. Die saure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet, die gebundene Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S entfernt. — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 61,2° (K.), 63° (SCHMIDT, *A.* 208, 214); 62°; Siedep.: 229° (LADENBURG, *B.* 13, 608). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt beim Verdunsten aus diesen Lösungen ölig zurück. Liefert beim Glühen mit (Barythydrat oder) Natronkalk Methylamin (LADENBURG, *B.* 12, 944), Wasserstoff, etwas Trimethylamin, Valerylen C_5H_8 u. a. Kohlenwasserstoffe (LADENBURG, *B.* 14, 230). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° in Tropidin über. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht bei 140° Hydrotropinjodid und bei 150° nur Tropidin. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Tropigenin; durch zu viel $KMnO_4$ werden CO_2, NH_3 und Oxalsäure gebildet (MERLING, *B.* 15, 289). Mit CrO_3 entsteht die Säure $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ (S. 1900), mit Salpetersäure: Nitrotropeïn und Oxalsäure. Die Salze krystallisiren gut. — $C_8H_{15}NO.HCl$ (PFEIFFER, *A.* 128, 279). — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Groſse, orangerothe, monokline Krystalle (BODEWIG, *A.* 206, 296). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 198—200° (SCHMIDT). — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Groſse, gelbe Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—212° (SCH.). — Pikrat $C_8H_{15}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt (K.).

Nitrotropeïn $C_8H_{14}N_2O_3 = NO_3.C_8H_{14}N$. *Darstellung.* Man erwärmt 2 g Tropin mit 12 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf dem Wasserbade, übersättigt, nach beendeter Reaktion, mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus (LADENBURG, *B.* 15, 1025). — Oel, das im Exsiccator allmählich krystallisirt. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und krystallisirt daraus nicht wieder aus. Liefert beim Kochen mit Kali Salpeter. — $(C_8H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_8H_{14}N_2O_3.HJ$. Prismen.

Methyltropin $C_9H_{17}NO$. α-Methyltropin $C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ (?). *Bildung.*

Tropin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu Methyltropinmethyljodid (MERLING, *B.* 14, 1829; LADENBURG, *B.* 14, 2127). — Das Jodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$ krystallisirt aus mäfsig verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden Würfeln. Es bleibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° unverändert. Die aus dem Jodid abgeschiedene Base (Tropinmethylat) reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Methyltropin und etwas Trimethylamin. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Prismen.

Das bei der Destillation von Tropinmethylat $C_8H_{15}NO.CH_2(OH)$ entstehende α-Methyltropin $C_8H_{14}(CH_3)NO$ ist ein dickflüssiges, nicht unzersetzt bei 243° siedendes Oel, das betäubend riecht. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Methylchlorid ab (L., *B.* 14, 2405). — Das Platindoppelsalz ist ölig. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oel, bald zu Prismen erstarrend (L.).

β-Methyltropin $OH.C_7H_{10}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Tropilen mit einer wässrigen Methylaminlösung (LADENBURG, *B.* 14, 2404). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (?) bei 198—205°. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure, in höherer Temperatur, ziemlich glatt in Tropilen und Dimethylamin. — Das Platindoppelsalz ist ungemein löslich und schwer krystallisirbar. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu Prismen erstarrt.

γ-Methyltropin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Dimethyltropin (MERLING, *B.* 15, 288). — Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethyltropin $C_{10}H_{21}NO_2 = C_8H_8(CH_3)O.N(CH_3)_3.OH$. α-Methyltropin $C_8H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (MERLING; LADENBURG). — Das gebildete Jodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ bildet, an feuchter Luft zerfliefsliche, Nadeln. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem, absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Es liefert bei der Destillation Tropiliden C_7H_8. Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Trimethylamin, Tropiliden C_7H_8 (Siedep.: 120°), wenig Tropilen $C_7H_{10}O$ (Siedep.: 180—185°) (L.) und wenig γ-Methyltropin (M.). — $(C_9H_{17}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus verdünntem Weingeist). Bräunt sich unter Zersetzung bei 100—110°.

Tropilen $C_7H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid; entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von Tropidinmethyljodid mit Kali (LADENBURG, *B.* 14, 2130). $C_8H_{13}N.CH_3J + KOH = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2 + KJ$. — Flüssig. Riecht nach Aceton und Bittermandelöl. Siedep.: 180—181°. Spec. Gew. = 1,01 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Verbindet sich langsam mit Methylamin zu β-Methyltropin. Liefert mit Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Harz (L., *B.* 14, 2406). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt dann Oxalsäure und Normal-(?)-Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ (LADENBURG, *B.* 15, 1028).

Aethyltropin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Das HJ-Salz bildet sich beim Erhitzen von Tropin (KRAUT) oder Aethylatropin (LOSSEN) mit $C_2H_5.J$. — Die freie Base, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, braune, amorphe Masse, die an der Luft CO_2 anzieht. Sie löst sich in absolutem Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit C_2H_5J giebt sie wieder dasselbe Aethyltropinjodid. (Das Tropin ist demnach eine tertiäre Base.) — $(C_{10}H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar (K.). — $C_{10}H_{20}NO.J$. Krystalle.

Metatropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Hydrotropinjodid mit Silberoxyd und Wasser (LADENBURG, *B.* 14, 228). — Flüssig; erstarrt nicht bei —30°. Siedep.: 238°.

Tropidin $C_8H_{13}N = C_5H_6(C_2H_4)N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Atropin oder Tropin mit rauchender Salzsäure und etwas Essigsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 944) oder von Tropin mit conc. Schwefelsäure (LADENBURG, *B.* 13, 252; 14, 2130). $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$. Das Produkt wird mit Kali destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Riecht betäubend nach Coniin. Spec. Gew. = 0,9665 bei 0°. Siedep.: 162 bis 163°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem (L., *B.* 14, 2405). Reagirt stark alkalisch. Das bromwasserstoffsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Brom auf 170—180° Aethylenbromid und Methyldibrompyridin (LADENBURG, *B.* 15, 1029). $C_8H_{13}N + 8Br = C_2H_4.Br_2 + C_6H_5Br_2N + 4HBr$. Mit überschüssigem Brom entsteht hierbei Dibrompyridin. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallisirt monoklin und rhombisch. — $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln.

Methyltropidin. Tropidin verbindet sich leicht mit CH_3J zu einer krystallisirten Verbindung (LADENBURG, *B.* 14, 2130). Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kali werden Dimethylamin, Tropilen $C_7H_{10}O$ (s. oben) u. a. Basen gebildet.

Aethyltropidin. Das Jodür $C_8H_{13}N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit Aethyljodid auf 100° (LADENBURG, *B.* 12, 946). — $C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Prismen. — $C_8H_{13}N.HJ.J_2$. Braune Prismen. Schmelzp.: 92—93° (LADENBURG, *B.* 14, 232)

Hydrotropinjodid $C_8H_{17}NJ_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 4 g Tropin mit 14 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor auf 140° (LADENBURG, *B.* 14, 227). — Glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Tauscht mit AgCl nur ein Atom Jod gegen Chlor aus, beim Kochen mit $AgNO_3$ werden aber beide Jodatome eliminirt. Beim Schütteln mit Kali entsteht ein nicht unzersetzt siedendes Oel; beim Behandeln mit Ag_2O Metatropin. — $(C_8H_{17}NJ.Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe Krystalle (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser); schwer löslich in Wasser.

Base $C_8H_{17}NO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hydrotropinjodid mit überschüssigem Silbernitrat, in der Wärme (LADENBURG). — $(C_8H_{17}NCl_2)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Aetheralkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Tropigenin $C_7H_{13}NO = C_7H_{12}O.NH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tropin durch (nicht zu viel) $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (MERLING, *B.* 15, 289). — Die freie Base lässt sich nicht durch Behandeln der Salze mit Natron gewinnen, sondern nur durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Ag_2O. Sie sublimirt in Nadeln, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol Methyltropinjodid. — Das salzsaure Salz giebt mit Silbernitrit ein in Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wird. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen oder Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HJ$. Krystalle. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine ätheralkoholische Lösung der Base.

Säure $C_8H_{13}NO_4 = C_6H_{11}N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tropin mit Chromsäure (MERLING, *B.* 15, 292). — Verliert bei 220—240° 1 Mol. CO_2. Liefert beim Glühen mit Kalk ölige Basen (darunter Methylpiperidin). Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich und meist amorph. — Das Silbersalz scheidet sehr leicht einen Silberspiegel ab.

Tropeïne. Als Tropeïne bezeichnet LADENBURG die dem Atropin analogen Verbindungen, welche durch Erhitzen eines Gemenges von Tropin und Säuren mit verdünnter Salzsäure auf 100° entstehen (*B.* 13, 106 u. 1081).

Benzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tropin mit Benzoësäure und verdünnter Salzsäure auf 100° (L., *B.* 13, 1083). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp: 58°. Verliert über Schwefelsäure $1^2/_3H_2O$. Krystallisirt aus der entwässerten ätherischen Lösung in bei 41—42° schmelzenden Krystallen, die beim Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropeïn liefern. Starke Base; die Salze sind, bis auf das Nitrat, meist leicht löslich. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_2.HNO_3$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tafeln; löslich in Alkohol, sehr schwer in heifsem Wasser.

Phenylacettropeïn $C_{16}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}(C_8H_7O)NO$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von phenylessigsaurem Tropin mit sehr verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *B.* 15, 1026). — Oel. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, rothgelbe Prismen (aus Wasser). In Wasser schwer löslich. — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser und daraus in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirend. — $C_{16}H_{21}NO_2.HBr$. Dünne Prismen; leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4$. In Wasser leicht löslich und daraus in Tafeln krystallisirend.

Cinnamyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus zimmtsaurem Tropin und Salzsäure; entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsaurem Tropin und HCl (L). — Kleine Blättchen. Schmelzp: 70°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Starkes Gift; wirkt abèr nicht mydriatisch. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Allmählich erstarrendes Oel. Glänzende mikroskopische Krystalle (aus heifsem Wasser). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Sofort erstarrender öliger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Atropyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus Atropasäure, Tropin und HCl (L.). — Oel. — $C_{17}H_{21}HO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der sich bald in kleine Nadeln umwandelt.

Salicyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Aus salicylsaurem Tropin und verdünnter Salzsäure bei 100° (L., *B.* 13, 106). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp: 57—60°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schwaches Gift. Starke Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind (L., *B.* 13,

1083). — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Blätter (aus heißem Wasser).

m-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Aus Tropin, m-Oxybenzoësäure und verdünnter Salzsäure (L., *B.* 13, 1081). — Feine Blättchen. Schmelzp: 226°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, unlöslich in Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystallisirt schwer; löslich in Alkohol.

p-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure, Tropin und HCl (L.). — Rhombische Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Schmelzp.: 227°. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_3.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Oxytoluylatropeïn (Homoatropeïn) $C_{16}H_{21}NO_3$. *Bildung.* Aus mandelsaurem Tropin und verdünnter Salzsäure (L., *B.* 13, 107). — Glashelle Prismen (aus Aether) (LADENBURG, *B.* 13, 1340). Schmelzp.: 95,5—98,5°. Nicht leicht löslich in Wasser. Zerfließlich. Weniger giftig als Atropin; bewirkt aber ebenso leicht eine Erweiterung der Pupille wie Atropin, und ist die Wirkung eine rascher vorübergehende. — $C_{16}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Prismen. — $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$. Warzen, aus rhombischen Krystallen bestehend (L., *B.* 13, 1086). — Pikrat $C_{16}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser.

Atrolaktyltropeïn (Pseudoatropin) $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}(C_9H_9O_2)NO$. *Bildung.* Durch Erwärmen von atrolaktinsaurem Tropin mit sehr verd. Salzsäure (LADENBURG, *B.* 15, 1027). — Krystalle. Schmelzp.: 121°. Wirkt auf das Auge ganz wie Atropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Tafeln, schwer löslich in Wasser.

Phtalyltropeïn $C_{24}H_{32}N_2O_4$. *Bildung.* Aus Tropin, Phtalsäure und HCl (L., *B.* 13, 108). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Hyoscyamin** (Duboisin) $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Im Bilsenkrautsamen (von Hyoscyamus niger und H. albus) (HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98; vrgl. GEIGER, HESSE, *A.* 7, 270), neben Hyoscin (LADENBURG, *A.* 206, 282). In dem Samen von Datura Strammonium und in Atropa Belladonna, neben Atropin (LADENBURG; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). In Duboisia myoporoïdes (GERRARD, *J.* 1878, 894) kommt nur Hyoscyamin vor (LADENBURG). — *Darstellung.* Man erhält das Hyoscyamin aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Atropins, wenn man dieselben in verd. salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ fällt. Dabei wird zunächst Atropindoppelsalz niedergeschlagen. — Gleicht ganz dem Atropin und giebt auch bei den Zersetzungen durch Baryt oder Salzsäure dieselben Spaltungsprodukte: Tropin und Tropasäure (LADENBURG, *B.* 13, 254, 607). Bewirkt eine Erweiterung der Pupille, ganz wie Atropin. Hyoscyamin scheidet sich aus wässrigem Alkohol in seideglänzenden, kleineren, weniger gut ausgebildeten Nadeln aus, wie Atropin. Schmelzp.: 108,5° (L.). In Wasser und verdünntem Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend (L.). Ferner unterscheiden sich beide Alkaloïde in ihren Golddoppelsalzen. In der Lösung des salzsauren Salzes bewirkt Pikrinsäure einen gelben, öligen Niederschlag, der sofort zu rrchtwinkeligen Plättchen erstarrt. Tannin giebt eine geringe Fällung; mit $PtCl_4$ entsteht gar keine. Die einfachen Salze des Hyoscyamins krystallisiren nicht. — Das Platindoppelsalz krystallisirt triklin (SCHMIDT, LÜDECKE). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (L.). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt und aus heißem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropingoldsalz). Schmelzp.: 159—160° (L.). In Wasser von 60° weniger löslich als das Atropingoldsalz. 100 g wässriger Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (L.).

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299). — *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hyoscyamins. Durch Darstellung des Golddoppelsalzes trennt man es von dem noch beigemengten Hyoscyamin. — Zäher Syrup. Gleicht in seinem Verhalten dem Hyoscyamin und wirkt ebenso stark mydriatisch. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Tropasäure und Pseudotropin.

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 1870. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Breite, gelbe Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 196—198°. In Wasser weniger löslich als das Hyoscyamingoldsalz (L., *A.* 206, 299). — $C_{17}H_{23}NO_3.HBr + 3^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vacuum $3H_2O$. — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). Kleine, monokline Prismen. Mäßig löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — Pikrat $C_{17}H_{23}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Oeliger Niederschlag, der langsam krystallisirt. Prismen (aus heißem Wasser).

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Tropasäure, bei mehrstündigem

Erwärmen von 1 Thl. Hyoscin mit der Lösung von 2 Thln. krystallisirten Barythydrates in 12 Thln. Wasser auf 60° (LADENBURG). — Krystallinisch. Siedep.: 241—243°. Zerfließlich. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangerothe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle.

4. **Belladonin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Atropin im käuflichen „Belladonin" (KRAUT, *B.* 13, 165; vrgl. *A.* 148, 236). Kocht man das „Belladonin" mit Barytwasser, so geht das beigemengte Atropin in Lösung. — $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Alkaloide in den Wurzel von **Baptisia tinctoria:** GREENE, *J.* 1880, 999.

9. **Bebeerin** (Bebirin) $C_{19}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Siperin, in der Rinde von Nectandra Rodici (Bebeeru Sipeeri) (Brittisch-Guiana) (MACLAGAN, *A.* 48, 109; MACLAGAN, TILLEY, *A.* 55, 105; PLANTA, *A.* 77, 333). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag trocknet man, löst ihn dann in verd. Schwefelsäure, fällt abermals mit NH_3 und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Aether, der Bebirin löst und Siperin zurücklässt (MACLAGAN). Das rohe Bebirin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Bleizucker und etwas Kali gefällt und dem getrockneten Niederschlage, durch Auskochen mit wasserfreiem Aether, das Bebirin entzogen (PLANTA). — Pulver. Schmelzp.: 180° (P.). Aeufserst wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schwach orangegelbes, amorphes Pulver (P.). — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$ (M.).

Siperin. Rothbraunes Harz. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (MACLAGAN).

10. Alkaloïde in **Berberis vulgaris.** 1. **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Xanthoxylon clava Herculis *L.* (CHEVALLIER, PELLETAN, *Berz. Jahresb.* 7, 266; PERRINS, *A. Spl.* 2, 171). In der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (BÜCHNER, *A.* 24, 228). In der Colombowurzel (von Cocculus palmatas *De Cand.*) (BÖDEKER, *A.* 69, 40). Im Holze von Menispermum fenestratum (PERRINS, *A.* 83, 276). In der Rinde von Caelocline Polycarpa *De C.* (Westafrika) (DANIEL, *A.* 105, 360; STENHOUSE, *A.* 95, 108). In Xanthorriza apiifolia, Hydrastis canadensis u. a. Pflanzen (Perrins *A.* Spl. 2, 172). In Leontice thalictroïdes (MAYER, *J.* 1864, 452). In der Rinde non Geoffroya jamaïcensis (GASTELL, *J.* 1866, 480). Neben einem anderen Alkaloïde *(Coptin)*, in Coptis trifolia Salisbury (GROSS, *J.* 1874, 914). — *Darstellung.* Man kocht die Wurzel von Hydrastis canadensis mit Wasser aus und behandelt das verdampfte Extrakt mit starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit $^1/_4$ Vol. Wasser vermischt, $^5/_6$ des Alkohols abdestillirt und der heifse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das auskrystallisirte Berberinsulfat zerlegt man durch frischgefälltes Bleioxyd (MERRIL, *J.* 1864, 452). — Man kocht 3 Stunden lang 20 Thle. des fein zertheilten Holzes von Coscinium fenestratum mit einer (durch Erhitzen von 1 Thl. Bleizucker, 1 Thl. Bleiglätte mit 3 Thle. H_2O und nachheriges Zufügen von 100 Thln. H_2O zubereiteten) Lösung von Bleiessig und dampft die Lösung ein. Es krystallisirt Berberin aus und die Mutterlauge giebt, auf Zusatz von HNO_3, Berberinnitrat, das man durch KOH zerlegt. Das freie Berberin löst man in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, reinigt das aus dem Filtrate anschiefsende Berberin durch Behandeln mit H_2S und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (STENHOUSE, *J.* 1867, 307). — Feine, gelbe Nadeln. Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $4^1/_2H_2O$, die bei 100° entweichen (FLEITMANN). Inaktiv. Löslich bei 21° in 4,5 Thln. Wasser (LLOYD, *Soc.* 38, 169), leicht in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und $CHCl_3$; löslich in CS_2 und Benzol. Löslich in 100 Thln. kalten Alkohols (PROCTER, *J.* 1864, 453). Schmilzt (wasserfrei) bei 120° (FLEITMANN). Liefert beim Schmelzen mit Kali 2 Säuren $C_8H_8O_4$ und $C_9H_8O_5$ (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Hydroberberin reducirt. Bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure entsteht Berberonsäure. Die Beberinsalze sind meist goldgelb und in Wasser leichter löslich als in verdünnten Säuren; namentlich gilt dies für das Nitrat. Charakteristisch für Berberin ist sein Superjodid.

Salze: FLEITMANN; PERRINS, *A.* Spl. 2, 176: HENRY, *A.* 115, 133. (B = $C_{20}H_{17}NO_4$). — B. HCl + $2H_2O$. Feine gelbe Nadeln (F.); spec. Gew. = 1,397 bei 19,4° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $(B.HCl)_2.HgCl_2$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser das Salz $B.HCl.HgCl_2$ (HINTERBERGER, *A.* 82, 314). — $(B.HCl.)_2.HgCy_2$ (KOHL, SWOBODA, *J.* 1852, 550). Gelbe Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(B.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln; fast unlöslich in Wasser (F., P.). Spec. Gew. = 1,758 bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $B.HCl.AuCl_3$. Amorpher, brauner Niederschlag; krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in kleinen Nadeln (F.; H). — $B.HClO_3$. (F.). — B.HBr + $1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.), unlöslich in KBr (P.). — B.HJ. Kleine gelbe Nadeln (P.); löslich in 2130 Thln. kalten Wassers (H.), fast unlöslich in Alkohol. — $B.HJ.J_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von

salzsaurem Berberin mit einer Lösung von Jod in KJ. (JÖRGENSEN, *J. pr* [2] 3, 331). — Lange, dünne, braune, diamantglänzende Nadeln (aus kochendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (P.). sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blätter einer anderen Verbindung aus (P.). — $B.HNO_3$. Hellgelbe Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in selbst sehr verdünnter Salpetersäure (P.). — $B_2.H_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$. Scheidet sich aus einer warmen Lösung von Berberinnitrat in verdünntem Alkohol durch Zusatz einer Lösung von $AgNO_3$ in $Na_2S_2O_3$ in citronengelben, kleinen Prismen ab. (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. — $B.H_2SO_4$. Feine, gelbe Krystalle (F.); löslich in 100 Thln. Wasser bei 21° (LLOYD). — $B.H_2CrO_4$. Wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten (F.). Scheidet sich aus siedenden Lösungen in orangegelben Nadeln aus. Aeufserst schwer löslich in Wasser (P.). — Dioxalat $B.C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag (H). — Disuccinat $B.C_4H_6O_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). (H.). — Ditartrat $B.C_4H_6O_6 + {}^1/_2H_2O$. Lange, seideglänzende, zeisiggelbe Nadeln. Löslich in 130 Thln. kalten Wassers oder starken Alkohols. (H.). — Verbindung mit Brechweinstein $B.C_4H_5(SbO)O_6$. Faserige Aggregate; löslich in Wasser und Alkohol (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — B.HCN. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). Existirt nicht (FLÜCKIGER, *J.* 1872, 748). — $B_4.(4HCy.FeCy_2)$. Grünlichbraune, mikroskopische Nadeln; sehr schwer löslich in warmem Alkohol oder Wasser. In 1250 Thln. kalten Wassers (H.). — $B_3.(3HCy.FeCy_3)$. Ist nach dem Trocknen apfelgrün (H.). — B.HCNS. Zeisiggelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 4500 Thln. kalten Wassers und in 470 Thl. kalten, starken Alkohols (H.). — Pikrat $C_{20}H_{17}NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem (H.).

Aethylberberinjodid $C_{20}H_{17}(C_2H_5)NO_4J$. *Bildung.* Aus Berberin, $C_2H_5.J$ und Alkohol bei 100° (HENRY). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$. *Darstellung.* Man bringt in einen Kolben 6 Thle. Berberin, 100 Thle. H_2O, 10 Thle. H_2SO_4, 20 Thle. Eisessig, genügend Zink, einige Streifen Platinblech und erhitzt zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1—2 Stunden) nicht mehr heller wird, wird dieselbe filtrirt, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verd. Schwefelsäure gelöst und alle Lösungen durch NaCl gefällt. Der abgepresste Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst und durch alkoholisches Ammoniak zerlegt (HLASIWETZ, GILM, *A. Spl.* 2, 192). — Kleine, diamantglänzende Krystallkörner oder längere, flache, monokline Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und viel leichter in CS_2 und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht in Berberin zurückverwandelt; aus einer Lösung von Hydroberberin in CS_2 wird durch Brom Bromwasserstoffberberin gefällt. — $C_{20}H_{21}NO_4.HCl$. Scheidet sich aus der Lösung von Hydroberberin in verdünnter, warmer Salzsäure gallertartig aus und wandelt sich allmählich in Krystalle um. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in wässrigem Alkohol krystallisiren monokline Tafeln. — $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner (aus heifser, alkoholischer Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{21}NO_4.HJ$. Krystallinischer Niederschlag, äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2H_2SO_4 + xH_2O$. Haarförmige Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; — $C_{20}H_{21}NO_4H_2SO_4$. Kleine Warzen; — $4C_{20}H_{21}NO_4.3H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Rhomboëder. Liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser das Salz $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4$.

Aethylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}(C_2H_5)NO_4.J + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Hydroberberin und C_2H_5J bei 100° (HLASIWETZ, GILM). — Feine, lichtgelbe, rhombische Prismen.

2. **Oxyacanthin** $C_{16}H_{23}NO_6$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Berberin, in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (WACKER, *J.* 1861, 545; vrgl. POLEX, *Berz. Jahresb.* 17, 267). Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Berberins durch Soda gefällt. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt die Lösung mit NH_3 und behandelt den zuletzt erhaltenen Niederschlag, nach dem Trocknen, mit Aether. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 139°. Schmeckt bitter. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 1 Thl. siedendem Alkohol (von 90%); in 125 Thln. kaltem und in 4 Thln. warmem Aether; leicht löslich in $CHCl_3$; löslich in ätzenden Alkalien aber nicht in kohlensauren. — $C_{16}H_{23}NO_6.HCl + 2H_2O$. Warzen. — $C_{16}H_{23}NO_6.HNO_3 + 2H_2O$. — Das Oxalat bildet schwer lösliche Nadeln.

3. **Hydrastin** $C_{22}H_{23}NO_6$. *Vorkommen.* Neben Berberin in der Wurzel von Hydrastis canadensis (PERRINS, *J.* 1862, 381; MAHLA, *J.* 1863, 455). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Berberins wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 135° (M.). Fast

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt bitter. — $C_{22}H_{23}NO_6.HCl$. (M.). — $(C_{22}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Canadin. *Vorkommen.* Neben Berberin und Hydrastin, in der Wurzel von Hydrastis canadensis (HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Berberins wird mit NH_3 neutralisirt, wobei nur Hydrastin ausgeschieden wird; durch mehr NH_3 fällt dann Canadin aus (H.). — In Wasser von 60° und in kalter Kalilauge viel leichter löslich als Berberin. Reagirt neutral. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt. — Das Sulfat bildet prismatische Nadeln (B.).

11. Boldin. *Vorkommen.* In den Blättern von Pennius boldus (Chili) (BOURGOIN, VERNE, *J.* 1872, 764).

12. Buxin $C_{18}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* In der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens (FAURÉ, *Berz. Jahresb.* 11, 245; WALZ, *J.* 1860, 548). — *Darstellung.* Die Blätter und grünen Zweige werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol behandelt. Aus dem in der alkoholischen Lösung befindlichen Buxin stellt man das Sulfat dar, zerlegt dieses bei 40—60° durch Soda und behandelt den in Wasser suspendirten Niederschlag mit CO_2, wodurch Buxincarbonat in Lösung geht (BARBAGLIA, *J.* 1871, 771). — Pulver; löslich in 6000 Thln. kalten und in 1800 Thln. siedenden Wassers; in 2—3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85); in 5,2 Thln. absoluten Alkohols; in 13 Thln. reinen Aethers (W.). Starke Base; bildet nur amorphe Salze. — Ist nach WALZ und FLÜCKIGER (*J.* 1869, 739) identisch mit Bebirin (?).

Flavobuxin. *Vorkommen.* Neben Buxin in Buxus sempervirens (WALZ, *J.* 1859, 565). — Gelber Farbstoff. Ist nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) identisch (?) mit Pelluteïn und Siperin.

Parabuxin $C_{26}H_{48}N_2O$. *Vorkommen.* In Buxus sempervirens, neben Buxin (PAVIA, PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 903). — Warzen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $C_{26}H_{48}N_2O.H_2SO_4$.

Nach ALLESSANDRI (*G.* 12, 97) gewinnt man Buxin aus den Blättern und Zweigen von Buxus sempervirens durch 24stündiges, kaltes Digeriren mit einer zweiprozentigen, wässrigen Oxalsäurelösung, Verdunsten des Auszuges bei gelinder Wärme auf die Hälfte des Volumens und Fällen mit NH_3. Der Niederschlag wird in verd. Essigsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt, dann wieder in verd. H_2SO_4 gelöst, daraus mit NH_3 gefällt und endlich in kaltem Alkohol aufgenommen. Man verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher Parabuxin ungelöst löst. — Das Buxin findet sich auch in der Rinde von B. sempervirens. Es ist krystallinisch. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol und leicht in Aether.

Parabuxin findet sich in den Blättern und besonders in der Rinde von B. sempervirens. Es ist amorph, purpuroth. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Dieses Parabuxin ist verschieden von jenem von PAVIA, PAVESI, ROTONDI.

Buxeïn findet sich, nach ALLESSANDRI, in den Blättern von B. sempervirens. Es ist löslich in Alkohol und Aether.

Pelosin $C_{18}H_{21}NO_3 + 1^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cissampelos Pareira *Lam.* (WIGGERS, *A.* 33, 81; BÖDEKER, *A.* 69, 53; FLÜCKIGER, *J.* 1869, 738). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Soda gefällt, der Niederschlag wieder in H_2SO_4 gelöst, mit Soda gefällt und dann, nach dem Trocknen, mit Aether behandelt (WIGGERS). Man reinigt das Pelosin indem man es in Wasser vertheilt und CO_2 einleitet, wodurch es in Lösung geht. Beim Erwärmen wird es aus der Lösung gefällt und dann in CS_2 gelöst (FLÜCKIGER). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Löslich in Aether und CS_2, besser in Weingeist und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton (F.). Die Lösung in Aceton zeigt schwache Rechtsdrehung. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2H_2O$ (B.) Reagirt stark alkalisch. Liefert beim Destilliren mit Kali Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (WILLIAMS. *J.* 1858, 375).

Salze: BÖDEKER. — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, blassgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.H_2CrO_4 + H_2O$. Flockiger, gelber Niederschlag. Bräunt sich beim Erwärmen. $C_{18}H_{21}NO_3.H_2CrO_4 + H_2O$ (FLÜCKIGER).

Pelosin ist nach FLÜCKIGER identisch mit Bebirin und Buxin.

Pelluteïn $C_{18}H_{19}NO_3$ (?). *Bildung.* Bildet sich bei der Oxydation von feuchtem Pelosin an der Luft (BÖDEKER). — Gleicht ganz dem Pelosin und verhält sich wie dieses, ist aber in Aether unlöslich. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) scheint das Pelluteïn in der Cissampeloswurzel schon fertig gebildet zu sein. Er hält es für identisch mit Flavobuxin und Siperin.

13. Capsicin. *Vorkommen.* In den Früchten von Capsicum fastigiatum und daraus

durch Alkohol extrahirbar (THRESH, *J.* 1876, 883). — Blätterige Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Kali. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das Sulfat in Prismen.

14. Chelerythrin (Sanguinarin) $C_{17}H_{15}NO_4$. *Vorkommen.* In Chelidonium majus, besonders in der Wurzel und den unreifen Früchten (PROBST, *A.* 29, 120). In der Wurzel (nicht im Kraute) von Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 250). In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (PROBST; SCHIEL, *A.* 43, 233 und *J.* 1855, 566; NASCHOLD, *Z.* 1870, 119). — *Darstellung.* Die Wurzel von Sanguinaria canadensis wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst (SCHIEL). — Die Wurzel wird 8—10 Mal mit Alkohol (von 98—99%) ausgezogen, die alkoholische Lösung, nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser, abdestillirt, der Rückstand vom Harze abfiltrirt und mit NH_3 gefällt. Den getrockneten Niederschlag behandelt man mit Aether und fällt aus der ätherischen Lösung, durch Salzsäuregas, salzsaures Chelerythrin (NASCHOLD). — Flockiger oder käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen pulverig wird; löst sich in 390 Thln. Alkohol von 17° und scheidet sich daraus in Krystallen ab (N.). Schmelzp.: 160°. Löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol; alle diese Lösungen und auch die wässrigen Lösungen der Salze fluoresciren violett. Inaktiv. Unlöslich in Wasser; wird von Säuren roth gefärbt. Kräftige Base; treibt NH_3 aus, verbindet sich aber nicht mit CO_2 oder H_2S. — Der Staub reizt heftig zum Niefsen.

Salze: NASCHOLD. Ch = $C_{17}H_{15}NO_4$. — Ch.HCl + H_2O. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine ätherische Chelerythinlösung. — Tief roth; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hellorangefarbener Niederschlag, spurenweise löslich in Wasser. — $4(Ch.HJ.HgJ_2) + Ch.HJ$. Rother Niederschlag. — $4(Ch.HCy.PtCy_2) + Ch.HCy$. Orangerother, schleimiger Niederschlag.

15. Chelidonin $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, in (der Wurzel von) Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 123; WILL, *A.* 35, 113; vrgl. REULING, *A.* 29, 131). — *Darstellung.* Das aus Chelidonium majus dargestellte rohe Chelerythrin wird mit Aether behandelt, wobei Chelidonin zurückbleibt. Dieses wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen conc. Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene Salz durch NH_3 zerlegt. Man wiederholt die Behandlung mit HCl und NH_3 und krystallisirt das freie Alkaloïd aus Essigsäure um (PROBST). — Glasglänzende Tafeln (P.) oder Krystallpulver (W.) Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 130° (W.). — Das salzsaure Salz bildet feine Krystalle, die sich in 325 Thln. Wasser von 18° lösen (P.). — $(C_{19}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich körnig wird (W.).

16. Alkaloïde der Chinarinden. Man unterscheidet echte und falsche Chinarinden. Die echten Chinarinden stammen nur von Cinchona-Arten und enthalten Chinin, Cinchonin u. s. w. Zur Erkennung einer echten Chinarinde genügt es etwa ½ g derselben im Proberohre zu erhitzen, wobei ein rother Dampf entweicht, der sich zu einem carminrothen Oele verdichtet (GRAHE, *J.* 1858, 631).

Bestimmung des Gesammtgehaltes an Alkaloïden in den Chinarinden. Die Alkaloïde finden sich in unlöslicher Form, an Gerbsäure gebunden, in den Rinden und können daher kaum durch Wasser ausgezogen werden. Man behandelt die Rinden deshalb mit säurehaltigem Wasser oder setzt die Alkaloïde durch Basen in Freiheit. — Die früher vorgeschlagenen Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden sind von VAN DER BURG (*Fr.*4, 273) einer eingehenden, experimentellen Prüfung unterzogen worden. Das völlige Extrahiren der Rinde mit Kalk und Alkohol (DE VRIJ, *Fr.* 4, 202) gelingt nach VAN DER BURG sehr schwer. — Nach HAGER (*Fr.* 8, 477) werden 10 g der gepulverten Rinde mit 130 g Wasser übergossen, 20 Tropfen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) zugegeben und ¼ Stunde lang gekocht. Dann setzt man 15 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115) allmählich hinzu, kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten und füllt mit Wasser bis zu 110 ccm Gesammtvolumen auf. Man filtrirt die Lösung durch ein Filter von 10½—11 cm Durchmesser, wägt das Filtrat und versetzt es mit 50 ccm einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung. Nach ½-stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 8,24 Thle. des Niederschlages entsprechen 3,5 Thln. Alkaloïden, da 10 Thle. einer guten (Calisaya) Rinde etwa 0,25 Thle. Chinin, 0,05 Thle. Cinchonin und 0,05 Thle. „Chinidin" enthalten. Trotz der Bemerkungen VAN DER BURG's (*Fr.* 9, 305) ist nach MEDIN (*Fr.* 11, 447) das HAGER'sche Verfahren das schnellste und bequemste. GUNNING (*Fr.* 9, 498) behandelt die Rinden mit Kali, giebt dann Gyps hinzu, trocknet und zieht mit Fuselöl aus. Nach dem Verdunsten des Fuselöls werden die Alkaloïde gewogen.

Bestimmung des Gesammtgehaltes an Alkaloïden: DE VRIJ, *J.* 1873, 787; Bestimmung und quantitative Trennung der Alkaloïde: DE VRIJ, *Fr.* 12, 320; vrgl. *J.* 1869, 940. Quantitative Bestimmung und Trennung der Alkaloïde: HIELBIG, *Fr.* 20, 144. Alkaloïdgehalt in verschiedenen Chinarinden von Ootacamund: DE VRIJ, *J.* 1874, 910.

Die Chinaalkaloïde besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen und lassen sich daher nicht nur für sich, sondern auch in einfachen Gemischen, durch den Polarisationsapparat leicht quantitativ bestimmen. Doch auch für die bloſse Prüfung der Reinheit von Alkaloïden ist die optische Probe besonders geeignet (HESSE, *A.* 182, 128).

1. **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O = CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{15}N(OH)$. *Vorkommen.* In Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. Pitayensis, C. officinalis, C. Tacujensis u. a., neben anderen Alkaloïden, namentlich viel amorphen. Es findet sich nicht im Holze dieser Bäume; in gröſserer Menge in der äuſseren Rinde als im Bast (CARLES, *J.* 1873, 786). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Rinden werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung mit Natron oder Kalk gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, stellt aus dem freien Alkaloïd durch genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure das Sulfat dar und krystallisirt dieses wiederholt aus Wasser um. Hierbei krystallisirt zunächst Chininsulfat, während die anderen Alkaloïde in Lösung bleiben. Das Sulfat wird endlich durch NH_3 zerlegt. Ein sehr reines Chinin wird durch Zerlegen des Superjodids mit H_2S erhalten (DE VRIJ, ALLUARD, *J.* 1864, 445). — Das Chinin wird aus der Lösung seiner Salze durch Alkalien wasserfrei und amorph niedergeschlagen, wandelt sich aber bald unter Aufnahme von $3H_2O$ in kleine Krystalle um (HESSE, *A.* 135, 326). Aus einer erwärmten Lösung eines Chininsalzes wird durch Soda oder $NaHCO_3$ die wasserfreie Base in kleinen Nadeln gefällt (HESSE, *B.* 10, 2153). Digerirt man eine Lösung des Hydrates in verdünntem Alkohol 8 Tage lang bei 30°, so krystallisirt wasserfreies Chinin in langen, seideglänzenden Nadeln aus (HESSE, *A.* 176, 207). Das Hydrat schmilzt bei 57° und löst sich in 1670 Thln. Wasser von 15°; das wasserfreie Chinin schmilzt bei 177° und löst sich in 1960 Thln. Wasser von 15° (H.). Nach SESTINI (*Fr.* 6, 360) löst sich 1 Thl. wasserfreies Chinin bei 20° in 1667 Thln. Wasser und bei 100° in 902,5 Thln. In Aether lösen sich wasserfreies Chinin und das Hydrat gleich leicht (bei 10° in 1 Thln. Aether vom spec. Gew. = 0,7305) (HESSE, *A.* 135, 327); aus der Lösung scheidet sich zuweilen gallertartiges Chinin aus, von dem 1 Thl. (wasserfrei) sich bei 15° in 16—25,5 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) löst (H., *B.* 10, 2153; vrgl. DEMEYER, *J.* 1863, 442). 100 Thle. Chloroform lösen 57,47 Thle. Chinin (PETTENKOFER, *J.* 1858, 363). Löslich in 30 Thln. siedendem Benzol C_6H_6 und in 200 Thln. Benzol bei 15° (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). Sehr leicht löslich in Alkohol, besonders in absolutem; leicht in CS_2, weniger in Benzol und sehr wenig in Ligroïn. Nach REGNAULD (*J.* 1875, 769) löst sich 1 Thl. Chinin (Hydrat?) bei 15° in 2024 Thln. Wasser; in 1,133 Thln. absolutem Alkohol; in 1,926 Thln. $CHCl_3$; in 22,632 Thln. Aether und bei 100° in 760 Thln. Wasser. Linksdrehend; für eine Lösung von p-Gramm Chininhydrat in 100 ccm einer Lösung in Alkohol (von 97%) bei 15° ist $[\alpha]_D = 0,657.\ p - 145,2°$ (HESSE, *A.* 176, 206; 182, 131). Drehungsvermögen des Chinins in verschiedenen Lösungsmitteln: OUDEMANS, *A.* 182, 44. — Die Lösungen des Chinins in verdünnter Schwefelsäure, HNO_3, H_3PO_4, Essigsäure, Weinsäure u. s. w. fluoresciren blau; durch Salzsäure, HBr, HJ, $4HCy.FeCy_2$ und Hyposulfite wird die Fluorescenz aufgehoben (STOKES, *J.* 1869, 171).

Beim Behandeln von Chininsulfat mit $KMnO_4$ entstehen NH_3, Oxalsäure und Pyridintricarbonsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 12, 158); erfolgt die Einwirkung bei 0°, so bilden sich zunächst Ameisensäure und Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (SKRAUP, *B.* 12, 1104). Freies Chinin liefert mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure und einen rothen Körper Chinetin, der von $KMnO_4$ zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird (RAMSAY, DOBBIE, *B.* 11, 327). Geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich, so werden 41,6—44,2% des Stickstoffes als NH_3; 23,6—26,1% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 34—35,7% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Von Chromsäure wird Chinin zu Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ oxydirt. Daneben entstehen eine amorphe Säure, CO_2 und etwas Ameisensäure (SKRAUP, *M.* 2, 591). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird Chinin zu Hydrochinin reducirt. Liefert bei der Destillation mit Kali dieselben Chinolinbasen wie Cinchonin. Beim Erhitzen von Chinin mit Kali auf 180—190° entstehen Ameisensäure und Chinolin C_9H_7N (WERTHEIM, *J.* 1849, 370). Diese Base wird auch beim Erhitzen von Chinin mit Wasser auf 240—250° erhalten (REYNOSO, *J.* 1852, 321). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° tritt Spaltung in Methylchlorid und Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ ein; unter Anwendung höchst gesättigter Säure wird Hydrochlorapochinin gebildet. Erhitzt man Chinin mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120—130° oder mit Glycerin auf 180°, oder schmilzt man das Disulfat, so wandelt sich das Chinin in das isomere Chinicin um. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Säure-

chloride erzeugen Monoderivate (Acetylchinin u. s. w.). Die Salze des Chinins färben sich am Lichte gelb und zersetzen sich; wahrscheinlich wird hierbei auch etwas Chinicin gebildet. Das Chinin wirkt stark antiseptisch und hemmt die Fäulniss; Chininsalze sind viel weniger wirksam (ROBIN, *J.* 1851, 721). Chinin wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift.

Reaktionen auf Chinin. 1. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (BRANDES, *Archiv d. Pharmacie* 13, 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 195). BRANDES und LEBER (*A.* 32, 270) nennen den grünen Körper Thalleiochin. Hat man es mit sehr kleinen Mengen Chinin zu thun, so wendet man besser Bromwasser an (FLÜCKIGER, *Fr.* 11, 318). Es lässt sich dann noch $^1/_{20000}$ Chinin nachweisen.

2. Versetzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig concentrirtem, salzsäurefreiem Chlorwasser und dann mit überschüssigem Blutlaugensalz, so entsteht eine tief dunkelrothe Färbung. Ist verhältnissmäfsig zu viel Chlor angewendet worden, so giebt man noch einen Tropfen Ammoniak hinzu (VOGEL, *A.* 73, 221; 86, 122). Diese Reaktion ist viel weniger empfindlich als jene mit Chlor und Ammoniak (FLÜCKIGER).

3. Hat man eine ungefärbte Lösung, so kann das Chinin leicht durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen nachgewiesen werden. Lässt man auf die Lösung seitlich oder von oben durch eine Linse einen Lichtkegel in die Lösung fallen, so lässt sich noch $^1/_{1000}$ mg Chinin erkennen (FLÜCKIGER, *Fr.* 1, 373).

Quantitative Bestimmung des Chinins. In der Rinde. 20 g Rindenpulver werden mit einer Kalkmilch (aus 8 g gelöschtem Kalk und 35 g Wasser) innig gemischt, eingedampft, wieder zerrieben und dann durch (150 g) Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit 10—12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) kalt behandelt, die filtrirte Lösung zum Kochen erhitzt und mit so viel NH_3 versetzt, dass sie eben noch sauer reagirt. Alles Chinin fällt dann als Sulfat nieder und wird gewogen (CARLES, *Fr.* 9, 497). — Man erhitzt 10 g der Rinde mit 50 g Alkohol (von 90%) und 5 g einer stark alkalischen Wasserglaslösung (von 40° Baumé), filtrirt nach 10 Minuten und behandelt den Rückstand noch einmal mit 30 g Alkohol und $2^1/_2$ g Wasserglas und dann noch mit 20 g Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit 30 g, dann mit 20 g und zuletzt mit 10 g Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, bindet den Rückstand an Schwefelsäure und wägt das Sulfat, oder man führt dasselbe in Oxalat über und wägt dieses (PERRET, *Fr.* 13, 328). — Bestimmung des Chinins als Jodosulfat (Herapathit): DE VRIJ, *J.* 1875, 979; *Fr.* 21, 295.

Chininhydrate. Aufser dem oben angeführten Hydrate mit $3H_2O$, beobachtete HANAMANS (*J.* 1863, 442) die Bildung eines Hydrates mit $2H_2O$, als er eine heifse Chininsalzlösung mit NH_3 fällte. Der Niederschlag wurde beim Trocknen hornartig. — Durch Eintröpfeln einer Chininsulfatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak bei 15° erhielt OUDEMANS ein Hydrat mit $9H_2O$, das amorph war und an der Luft rasch Wasser verlor. Auf dieselbe Weise erhielt HANAMANN ein Hydrat mit $8H_2O$, das schon in gelinder Wärme zu einem Oele zusammenschmolz.

Chininsalze: HESSE *A.* 135, 328. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Drehungsvermögen der Salze: HESSE, *A.* 176, 89, 189; 182, 128; OUDEMANS, *A.* 182, 33 und 52.

$Ag.C_{20}H_{23}N_2O_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Chininlösung mit NH_3 und überschüssigem Silbernitrat (SKRAUP, *M.* 2, 613).

$Ch.HCl + 2H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. 1 Thl. löst sich bei 10° in 39,4 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 210). Linksdrehend; in wässriger Lösung (p g Salz in 100 ccm. Lösung enthaltend) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(144,98-3,15.p)$ (HESSE, *A.* 176, 209; 182, 133). Für p = 1,98 fand OUDEMANS bei 17° in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -133,7°$ und in absolutem Alkohol $= -138,0°$. — $Ch.2HCl$. Trocknes Chinin absorbirt bei 160° 2 Mol. Salzsäuregas (REGNAULT, *A.* 26, 13). — $(Ch.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine, quadratische Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). Liefert beim Lösen in verdünnter Salzsäure $(Ch.3HCl)_2.ZnCl_2 + 3H_2O$ — feine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ch.2HCl.HgCl_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 201). — $Ch.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Mattgelbe, undeutliche Krystalle (GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 23, 354). Löslich in 120 Thln. kochenden und in 1500 Thln. kalten Wassers (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber wenig oberhalb dieser Temperatur (SKRAUP, *A.* 199, 346). — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Wird durch Fällen von einbasischsalzsaurem Chinin mit Na_2PtCl_6 als ein orangefarbener, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten (HESSE, *A.* 207, 309). — $Ch.HClO_3 + 1^3/_4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Alkohol (TICHBORNE, *Z.* 1866, 665). — $Ch.2HClO_4 + 7H_2O$. Rhombische Oktaëder; fängt bei 45° zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in rhombischen Tafeln, die bei 210° schmelzen (BOEDECKER, *A.* 71, 61 und 65).

$Ch.2HBr + 3H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LATOUR, *J.* 1870, 833). — Neutrales Salz: BOILLE *J.* 1874, 868. — $Ch.HJ$. Harzartig (WINCKLER, *J.* 1850,

420). — Ch.2HJ+$5H_2O$. Prismen und Blättchen (HESSE). — BAUER (*J.* 1874, 860) stellte folgende Superjodide dar: Ch.HJ.J; — Ch.HJ.J_4; — 4Ch.5J; — 4Ch.6J. — JÖRGENSEN (*J. pr.* [2] 15, 79) stellte folgende Salze dar: 3Ch.5HCl.4HJ.J_{10}. Schwarzgrüne, flache Nadeln. Polarisirt stark das Licht; — 4Ch.3HCl.5HJ.J_4. Hellbraune Krystalle, die schwach polarisiren. — Ch.HJO_4 + $9H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Hält bei 100° $6H_2O$ zurück. (LANGLOIS, *A.* 83, 171). — Ch.HNO_3 + H_2O. Große Prismen (STRECKER, *A.* 91, 159). — Ch.$AgNO_3$ + $^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,35 Thle. Salz (STRECKER).

2Ch.$H_2S_2O_3$ + $2H_2O$. Undurchsichtige Krystalle. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heißem (HOW, *J.* 1855, 571; vrgl. WETHERILL, *A.* 66, 150). — 2Ch.H_2SO_4 + $8H_2O$. *Darstellung.* Das käufliche Salz wird in 30 Thln. siedenden Wassers und Zusatz von so viel Schwefelsäure gelöst, dass die Lösung auf Lackmus neutral reagirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (HESSE, *A.* 205, 218). — Seideglänzende Nadeln oder monokline Prismen. Verwittert äußerst leicht an der Luft (HESSE, *A.* 176, 213; *B.* 13, 1519). Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure $6H_2O$; es hinterbleibt das beständigste Hydrat 2Ch.H_2SO_4 + $2H_2O$, das man auch erhält, wenn man 1 Thl. des gewöhnlichen Salzes aus 40 Thln. heißem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) umkrystallisirt (JOBST, HESSE, *A.* 119, 363). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 6° in 793 Thln. und bei 9,5° in 788 Thln. Wasser; in 100—115 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) (JOBST, HESSE). Drehungsvermögen des Sulfates in absolut-alkoholischer Lösung: OUDEMANS.

Prüfung des Chininsulfates. Man mischt 1 Thl. Sulfat mit 10 Thln. Wasser von 12—15°, filtrirt nach $^1/_2$ Stunde und giebt zu 5ccm des Filtrates 7ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,96). War das Sulfat frei von Cinchonidin u. s. w., so bleibt die Flüssigkeit klar (KERNER, *Fr.* 1, 159; HESSE, B. 10, 2154). KERNER, (*Fr.* 20, 150) hat diese Methode zu einem volumetrischen Verfahren zur Bestimmung der Beimengungen erweitert. HESSE, (*B.* 13, 1518) hält letzteres Verfahren für ungenügend. — Man übergießt $^1/_2$ g Chininsulfat mit 10ccm Wasser von 50—60°, schüttelt um, filtrirt noch 10 Minuten und mischt 5ccm des Filtrates mit 1ccm Aether und 5 Tropfen Ammoniak (spec. Gew. = 0,92). Man schüttelt und lässt 2 Stunden stehen. Ist das Sulfat rein, oder enthält es weniger als $^1/_4$% Cinchoninsulfat, $^1/_2$% Conchininsulfat, 1% Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht keine Krystalle ab (HESSE, *Fr.* 19, 248). In Chloroform ist das Chininsulfat sehr schwer löslich, Cinchonin- und Conchininsulfat sehr leicht. — 1 g Chininsulfat (oder auch Cinchonidinsulfat) löst sich in 7ccm eines Gemisches aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Dadurch lässt sich dem Chininsulfat beigemengtes Glaubersalz u. s. w. nachweisen (HESSE, *A.* 176, 324). — Bestimmung von Cinchonidinsulfat im Chininsulfat auf optischem Wege: HESSE, *A.* 205, 217. — Ch.H_2SO_4 + $7H_2O$. (HESSE, *A.* 166, 221; 176, 214). Rhombische Krystalle (HAHN, *J.* 1859, 392; HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). Löslich bei 13° in 11 Thln. Wasser (HESSE; BAUP, *Berz. Jahresber.* 5, 242); viel schwerer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $6H_2O$(H.). Die Lösungen fluoresciren stark blau. Drehungsvermögen: OUDEMANS; HESSE, *A.* 176, 215; 182, 134. — Ch.$2H_2SO_4$ + $7H_2O$ Prismen; äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (HESSE, *A.* 166, 222). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung gallertartig ab. Beim Abpressen wird die Gallerte krystallinisch und enthält dann $5H_2O$ (HESSE, *A.* 176, 217). — Herapathit 4Ch.$3H_2SO_4$.2HJ.J_4 + $6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Chininsulfat mit Alkohol und alkoholischer Jodlösung (HERAPATH, *A.* 84, 149; 88, 207). — *Darstellung.* Man löst Chininsulfat 2Ch.H_2SO_4 in der theoretischen Menge Schwefelsäure, erhitzt mit genügend Alkohol zum Kochen und giebt die theoretische Menge Jodwasserstoffsäure (in wässriger) und Jod (in alkoholischer Lösung) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol (von 70%) gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 230). — Smaragdgrüne, goldglänzende, rhombische Tafeln oder Blätter; im durchfallenden Lichte schwach olivengrün, fast farblos, durchsichtig. Polarisirt das Licht wie Turmalin. Verliert das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkel, olivenbraun (JÖRGENSEN; vgl. HAUERS, *Z.* 1865, 481). 100 Thle. Alkohol von 90,2% lösen bei 16° 0,125 Thle. (J.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung (J.). — 8Ch.$6H_2SO_4$.4HJ.J_{10}. Metallglänzende, dünne, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in heißem schwerer als Herapathit, (JÖRGENSEN). — 4Ch.$3H_2SO_4$.2HJ.J_6 + $2H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusatz von 1 Thl. Jod zu einer heißen alkoholischen Lösung von Herapathit oder durch Auflösen von Herapathit in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser (JÖRGENSEN). — Lange, flache Nadeln und Tafeln. Gleicht dem Herapathit, ist nur in heißem Weingeist schwerer löslich und zerfällt beim Umkrystallisiren daraus in Jod und Herapathit. — 8Ch.$6H_2SO_4$.4HJ.J_{14} + $4H_2O$. Bronzegelbe, bräunliche, platte Nadeln. Isomorph mit der vorigen Verbindung (JÖRGENSEN). — 2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_2. Lange, rothe, diamantglänzende Nadeln (J.). — 2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_4. Dunkelolivengrüne, rektanguläre Tafeln; im durchfallenden Lichte braun. Schwer löslich in kaltem Weingeist (J.). — 2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_8. Diamantglänzende, schwarze Nadeln und Blätter mit grünlichem Reflex (J.). — Außerdem glaubt JÖRGENSEN folgende Salze isolirt zu haben: 3Ch.$2H_2SO_4$.2HJ.J_8, — 3Ch.$2H_2SO_4$.2HJ.J_5 + H_2O. — 3Ch.$2H_2SO_4$.2HJ.J_8. — Ch.

$H_2SeO_4 + 7H_2O$. Rhombische Tafeln, unlöslich in Alkohol (HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). — $4Ch.3H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Isomorph mit Herapathit und diesem ganz ähnlich. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 65).

$Ch_2.H_2CrO_4$. *Darstellung.* Durch Fällen von Chininsulfat mit K_2CrO_4 (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). — Hellgelbe Krystallbüschel. Löslich in Alkohol, in 160 Thln. Wasser bei 100° und in 2400 Thln. Wasser bei 15°. — $Ch.H_2CrO_4 + 8H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung von 1,4 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (ANDRÉ). — Orangegelbe, feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Bräunt sich bei 60—65°.

$Ch.HPO_3$. Löslich in 60 Thln. Wasser bei 15,5° (SMITH, *J.* 1862, 369). — $2Ch.H_3PO_4 + 8H_2O$. Lange Nadelbüschel. Löslich in 784 Thln. Wasser bei 10°. Wird durch Versetzen von salzsaurem Chinin mit Natriumphosphat erhalten (HESSE). — $3Ch.2H_3PO_4 + 5H_2O$ und $12H_2O$. Wird durch Auflösen von Chinin in Phosphorsäure erhalten (ANDERSON, *A.* 66, 59). — $2Ch.H_3AsO_4 + 8H_2O$. Lange Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (HESSE). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (SESTINI, *Fr.* 6, 364). — $Ch.H_3AsO_4 + 2H_2O$ (SESTINI).

Acetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_4O_2$. Lange, seidenartige Nadeln. Schmilzt bei 140° (REGNAULT, *A.* 26, 38). — Diacetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_4O_2 + H_2O$ (?) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$ (bei 100°). Wird durch Verdunsten einer, mit ammoniakalischem Kupferacetat versetzten, alkoholischen Chininlösung in grünen Kryställchen erhalten (SKRAUP, *M.* 2, 611). — Isovalerianat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_{10}O_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Chininsulfat mit isovaleriansaurem Natrium (STALMANN, *A.* 147, 132; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 100). — Seideglänzende Nadeln oder oktaëdrische Krystalle (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.* 24, 401). Nicht sehr löslich in Wasser, leicht in Alkohol (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.* 23, 356). — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, dem Chininsulfat ähnliche Prismen. Ist bei 125° wasserfrei (REGNAULT, *A.* 26, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Thln. Wasser (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 218. — Dioxalat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (HESSE). — Succinat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Löst sich bei 10° in 910 Thln. Wasser (HESSE). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (ARPPE, *J.* 1851, 466). Hält $1H_2O$ (OUDEMANS, *J.* 1877, 886). — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Das Salz der Rechts- und Linksweinsäure haben die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Krystallform. Das Salz der Linksweinsäure ist in heißem Wasser löslicher als jenes der Rechtsweinsäure und verliert das Krystallwasser bei 100°, das Salz der Rechtsweinsäure erst bei 160° (PASTEUR, *J.* 1853, 421). — Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_6H_8O_7 + 7H_2O$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich bei 12° in 930 Thln. Wasser (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1993 Thle. und bei Siedehitze 2,25 Thle. Salz (MANDELIN, *J.* 1879, 796). — Neutrales Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3.2C_6H_8O_7$. Mikroskopische, flache Säulen. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1133 Thle. und bei Siedehitze 2,39 Thle. Salz (MANDELIN). — Saures Citrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_8O_7$. Kleine Prismen (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1566 Thle. und bei Siedehitze 2,60 Thle. Salz (MANDELIN). Lässt sich leicht darstellen durch Auflösen von 100 g Chininsulfat in 3 l siedendem Wasser und Zufügen von 3,669 g H_2SO_4 und 32,685 g neutralem Calciumcitrat (DOTTO, *J.* 1879, 796).

Ferrocyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.4HCy.FeCy_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen von salzsaurem Chinin mit gelbem Blutlaugensalz (DOLLFUS, *A.* 65, 227). — Goldglänzende Blättchen.. — Ferricyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.3HCy.FeCy_3 + 1^1/_2H_2O$. Goldglänzende Blättchen; leicht löslich in Wasser (DOLLFUS). — Chininplatincyanür $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCy)_2.PtCy_2 + 2H_2O$. Harziger oder öliger Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür. Löslich in 1852 Thln. Wasser bei 18° und in 56,5 Thln. kochendem Wasser; in 5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) bei 16° und in jedem Verhältniss in kochendem; unlöslich in Aether (VAN DER BURG, *Fr.* 4, 312). — Saures Chininplatincyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCy.PtCy_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von Chininsulfat mit Kaliumplatincyanür erhalten (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Tafeln. Löst sich bei 18,5° in 1351,3 Thln. Wasser und in 20 Thln. siedendem; bei 19° in 1270 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) und in 834 Thln. siedendem (VAN DER BURG). Krystallisirt auch zuweilen in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (SCHWARZENBACH). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCy_4$ (?) (WERTHEIM, *J.* 1849, 370).

Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCNS + H_2O$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Chinin und Rhodankalium (HESSE, *A.* 181, 48). — Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol; löslich bei 20° in 562 Thln. Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig Rhodankalium völlig niedergeschlagen (HESSE, *A.* 181, 49). — Versetzt man das Salz mit KCNS und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Dirhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS + {}^1/_2H_2O$ in gelben Nadeln oder Prismen (HESSE). — WERTHEIM (*J.* 1849, 370) stellte folgende Salze dar: $3(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).HgCy_2$.

Carbonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2CO_3 + H_2O$. Nadeln, löslich in Alkohol (LANGLOIS, *A.* 88, 326).

Harnsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_4N_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chinin-

hydrat mit $1^1/_2$ Thln. Harnsäure und 150 Thln. Wasser (ANDREAE, *J.* 1861, 534; vrgl. ELDERHORST, *A.* 74, 82). — Mikroskopische Prismen. Löslich in 855 Thln. kalten und in 36,2 Thln. kochenden Wassers; in 1580 Thln. kalten und in 45,3 Thln. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,823).

Benzoësaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen; löslich in 373 Thln. Wasser bei 10° (HESSE). — Salicylsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Prismen (aus Alkohol). Löst sich bei 16° in 225 Thln. Wasser und 120 Thln. Aether; bei 13° in 20 Thln. Alkohol (von 90%). — Mekonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_4O_7$. Krystalle, löslich in heifsem Wasser (AUSTEN, *J.* 1873, 807). — Mellithsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_{12}H_6O_{12}$. Rhombische Tafeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KARMRODT, *A.* 81, 170). — Gerbsaures Chinin. Die Zusammensetzung der durch Fällen bereiteten Salze ist schwankend. JOBST (*J.* 1878, 877) erhielt die Verbindungen: $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2.3C_{14}H_{10}O_9 + 8H_2O$.

Chinin und Kohlenwasserstoffe (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). **Benzolchinin** $C_6H_6.C_{20}H_{24}N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Benzol in kochendem Benzol. — Trikline (?) Nadeln. Verliert das Benzol an der Luft.

Toluolchinin $C_7H_8.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Gleicht der Benzolverbindung.

Chinin und Phenole. **Phenolchinin** $C_6H_6O.C_{20}H_{24}N_2O_2$ (bei 130°). Nadeln. Löslich bei 16° in 400 Thln. Wasser; bei 13° in 80 Thln. Alkohol (von 90%); wenig in Aether. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.C_6H_6O + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. Alkohol (von 80%) (JOBST, HESSE, *A.* 180, 250). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.SO_3.C_6H_6O + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Löst sich bei 15° in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol (von 80%); leicht löslich in kochendem Wasser und in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (von 97%) (JOBST, HESSE). Hält $7H_2O$ (COTTON, *Bl.* 24, 535). Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Phenol, giebt aber mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

Anisölchinin $C_{10}H_{12}O.(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen und Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, äufserst leicht in Aether (HESSE, *A.* 123, 382).

Resorcinchininsulfat $C_6H_6O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln (MALIN, *A.* 138, 77).

Orcinchininsulfat $C_7H_8O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 290; 138, 77).

Eugenolchinin $C_{10}H_{12}O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in kochendem Wasser; löslich bei 10° in 12 Thln. Aether (HESSE, *A.* 135, 329).

Phloroglucinchininsulfat $C_6H_6O_3.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser) (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594).

Salzsaurer Chininharnstoff $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + CH_4N_2O.HCl + 5H_2O$. Wird durch Auflösen äquivalenter Mengen Harnstoff und salzsauren Chinins in Salzsäure (spec. Gew. = 1,07) in rhombischen Prismen erhalten (DRYGIN, *Ж.* 13, 32). Löst sich bei 17—18° in 1 Thl. Wasser.

Methylchinin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *Bildung.* Das Jodür $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ entsteht bei der Einwirkung von CH_3J auf Chinin (STRECKER, *A.* 91, 164). Zerlegt man das Jodür mit Alkalien, so erhält man ein Methylchinin, das aber bei seiner Vereinigung mit HJ ein neues, isomeres Jodür bildet (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 76). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl + H_2O$. Aus dem Jodür mit AgCl (C., M.). Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$. Gelbrother Niederschlag; krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in kleinen Prismen (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3.Br + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124—126°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Fängt bei 210—215° an sich zu zersetzen und schmilzt unter starker Bräunung bei 233—236°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Liefert beim Auflösen in verdünnter Salzsäure gelbe Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.HCl$ (?) (C., M.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$. Lange, rothbraune Nadeln. Schwer löslich in kalkem Alkohol, leicht in siedendem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 261). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_6$. Braune, diamantglänzende Blätter; ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{14}$. Glänzende, fast schwarze, rhombische (?) Tafeln (J.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{18}$. Fast schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (J.). JÖRGENSEN hat außerdem eine Verbindung gleicher Moleküle Herapathit und des Superjodids $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$ dargestellt, die mit $2H_2O$ in dunkelbraunen Warzen krystallisirt. — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_6$ (?). Schwarze Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_8$ (?). Diamantglänzende, schwarze Prismen (JÖRGENSEN).

Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

CH_3J mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 79). — Hellgelbes, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt äuſserst bitter. Bildet nur amorphe, colophoniumähnliche Salze. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluorescirt nicht. — $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure.

Dimethylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2 + xH_2O$ wird am leichtesten durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Methyljodid und Alkohol erhalten (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 77). — Gelbe Tafeln, die über H_2SO_4 das Krystallwasser verlieren. Beginnt bei 140° unter Bräunung zu schmelzen und ist bei 158—160° völlig geschmolzen.

Methylchininmethyljodid $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Methylchinin (durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kali bereitet) verbindet sich sehr leicht, schon in der Kälte, mit CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Feine Nadeln. Leicht löslich in heiſsem Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—218°.

Aethylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht aus Chinin und C_2H_5J (STRECKER, *A.* 91, 163). Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser. Aeuſserst bitter. Hält $1H_2O$ (HOWARD, *Soc.* 26, 1180). Schmilzt unter Zersetzung bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 78). Linksdrehend (H.).

Salze: STRECKER; HOWARD. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl$. Feine Nadeln. Hält $3H_2O$; linksdrehend (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in undeutlichen Krystallen ab. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Br + 2H_2O$. Linksdrehend (H.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5)_2.SO_4 + 8H_2O$. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.HSO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Diäthylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Chinin mit Aethyljodid und Kali (SKRAUP, *M.* 2, 610). — Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in heiſsem Wassser und Alkohol, nicht in Aether.

Jodäthylchininmethyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.C_2H_5J + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Aethyljodid und Alkohol (CLAUS, MALLMANN). — Goldglänzende, dünne Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 206—208°.

Jodmethylchininäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Aus Chininäthyljodid und CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Hellgelbe, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 157—160°.

Tolylchinin $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$ (CLAUS, BOTTLER, *B.* 14, 80). *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Chinin mit o- oder p-Toluidin entstehen Tolylchinine, zunächst die α-Modifikation und bei längerem Kochen die β-Modifikation. Die α-Modifikationen sind ölig, in Aether löslich; die β-Modifikationen bilden gelbe bis braune Pulver, die sich nicht in Aether, aber in $CHCl_3$ und Alkohol lösen. Die Platinsalze aller vier Basen sind gelbe, krystallinische Pulver von der Formel $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Acetylchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Chinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 317; vrgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 813). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen in Essig- oder Schwefelsäure fluoresciren blau. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Chinin und Essigsäure. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 Chininreaktion. — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. $HCl.AuCl_3 + H_2O$. Gelber Niederschlag; wird allmählich krystallinisch (H.).

Propionylchinin $C_{23}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Chinin und Propionsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 358). — Groſse, sechsseitige, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Linksdrehend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in dunkelorangefarbene Prismen umwandelt. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.HCl$. $AuCl_3 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Benzoylchinin $C_{27}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Chinin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352). — Amorph; löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. — $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

Dinitrochinin $C_{20}H_{22}N_4O_6 + H_2O = C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Chinin, in kleinen Antheilen, in ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und conc. Schwefelsäure ein, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und hierauf mit NH_3. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen (PURDIE, *Soc.* 39, 470). — Amorph. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 nicht die Chininreaktion. Die Salze sind amorph und sehr unbeständig; sie werden schon durch Wasser zerlegt.

Chininsulfonsäure $C_{40}H_{46}N_2O_4.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chinin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — $C_{40}H_{46}N_2O_4.SO_3Ba$ (bei 100°). Glasige Masse; in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 347). — Grünliches Harz. Erweicht bei 35° und ist bei 100° geschmolzen. Löslich in Alkohol und Aether. Hält bei 100° $1H_2O$, bei 140° $^1/_2H_2O$ und ist bei 150° wasserfrei ($C_{20}H_{26}N_2O_3$). Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Die Salze sind löslicher als die des Chinins. Das Sulfat krystallisirt schwierig. — $C_{20}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°).

Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6—10stündigem Erhitzen von je 2 g salzsaurem Chinin mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 323). — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, etwas in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 eine schwach grünlichgelbe Färbung. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung des wasserfreien Alkaloïds (p = 2) in Alkohol von 97% ist $[\alpha]_D = -178,1°$. Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Das neutrale Tartrat ist ein Oel, das sich leicht in kaltem Wasser löst.

Diacetylapochinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Linksdrehend; bei 15° und p = 2 ist für die Lösung in Alkohol (von 97%) $[\alpha]_D = -61,8°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$. *Bildung.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von Chinin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 284) oder Apochinin (HESSE, *A* 205, 341) mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. — Der Röhreninhalt wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und das auskrystallisirte salzsaure Hydrochlorapochinin durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Alkalien. Schmelzp.: 160° (H.). Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Reagirt alkalisch. Linksdrehend; für eine Lösung der (wasserfreien) Base (p = 2) in Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]_D = -149,1°$ (H.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Verliert beim Trocknen im Vacuum $2H_2O$. Silberlösung schlägt aus dem Salze nur 2 Atome Chlor nieder. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Diacetylhydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. *Darstellung.* Aus Hydrochlorapochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwer in Aether. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Linksdrehend. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Chinin mit $KMnO_4$ (KERNER, *Z.* 1869, 593; SKRAUP, *A.* 199, 348). $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4O = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4$. — *Darstellung.* Je 5 g bei 100° getrockneten Chininsulfates werden in 13 ccm einer 10proc. Schwefelsäure bei 60—70° gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit 138 ccm einer 4proc. Chamäleonlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und demselben das Chitenin durch Auskochen mit Alkohol (von 30%) entzogen (SKRAUP). — Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann unter totaler Zersetzung bei 292°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Kalilauge, schwerer in NH_3. Die alkoholische und schwefelsaure Lösung fluoresciren blau. Geschmacklos. Linksdrehend; in Alkohol (spec. Gew. = 0,958) und für p = 0,1093 ist $[\alpha]_D = -142,7°$ (S.). Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. Schwache Base; verbindet sich auch mit Metalloxyden. — $C_{19}H_{22}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser (S.). — $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_2.2H_2SO_4 + 15H_2O$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (S.). — $Ag.C_{19}H_{21}N_2O_4$. Wird durch Fällen einer schwach alkoholischen Chiteninlösung mit (4 Mol.) Silbernitrat und (4 Mol.) NH_3 in feinen Fäden erhalten (S.).

Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 (SKRAUP, *B.* 12, 1106). — Prismen. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Sehr schwer löslich.

Base $C_{10}H_9NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kali auf Chinin (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, Ж. 11, 322). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 280°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung der Base und ihrer Salze fluoresciren blau. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus heißem Wasser). — Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Dioxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; — das Pikrat ist sehr schwer löslich.

2. **Conchinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ (HESSE, *A.* 146, 357; 166, 232). *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden (VAN HEIJNINGEN, *A.* 72, 302; PASTEUR, *J.* 1853, 472), namentlich in Cinchona pitayensis, auch in C. amygdalifolia, C. ovata. Eine auf Java kultivirte C. Calisaya enthielt 3,18% Conchinin (HESSE, *A.* 174, 338). — *Darstellung.* Das Conchinin findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfates. Werden diese Laugen mit Natron versetzt, so fällt „Chinidin" nieder, das man mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 genau neutralisirt und mit Seignettesalz ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage verdünnt man mit Wasser und fällt durch KJ Jodwasserstoffconchinin (HESSE, *A.* 146, 358; vgl. DE VRIJ, HESSE, *A.* 166, 236). — Krystallisirt aus Alkohol mit $2^1/_2 H_2O$ in verwitternden Prismen; aus Aether mit $2H_2O$ in Rhomboëdern und aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (HESSE, *B.* 10, 2154). Schmelzp.: 168° (H.). 1 Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thln. Wasser; bei 10° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,729); bei 20° in 22 Thln. Aether und in 26 Thln. Alkohol (von 80%) (H.); wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung des Hydrates (mit $2^1/_2 H_2O$) in Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D$ = 236,77—3,01.p (HESSE, *A.* 174, 232; 182, 139; vrgl. OUDEMANS, *A.* 182, 48). Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure fluoresciren blau. Eine Lösung von Conchininsulfat in $CHCl_3$ fluorescirt, nach langem Stehen, grün (HESSE, *B.* 12, 425). Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° oder mit Glycerin auf 180° in Chinicin um. Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure erst Apoconchinin und dann Hydrochlorapoconchinin. Verhält sich gegen Chromsäure wie Chinin. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). — Conchininsulfat wirkt ebenso fiebertreibend wie Chinin, ohne gleichzeitig, wie dieses, narkotische Wirkungen hervorzurufen (MACCHIAVELLI, *J.* 1875, 772).

Salze: HESSE, *A.* 146, 362; STENHOUSE, *A.* 129, 15. — Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 53. Co = $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Co.HCl + H_2O. Lange, asbestartige Prismen; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser; löslich in 62,5 Thln. Wasser bei 10° (H.). Drehungsvermögen für die Lösung in Alkohol (von 97%): $[\alpha]_D$ = 212—2,562.p (HESSE, *A.* 176, 225); — Co.2HCl + H_2O. Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Salzsäure und Chloroform (HESSE, *A.* 174, 341). In wässriger Lösung und für p = 2 ist $[\alpha]_D$ = 250,33° (HESSE, *A.* 176, 225; vgl. *A.* 182, 142). — Co.2HCl.$ZnCl_2$. Krystallkörner; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (ST.). Geht bei wiederholtem Umkrystallisiren über in $(Co.HCl)_2.ZnCl_2$ — hexagonale Tafeln und Prismen. — $(Co.2HCl)_2.HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (ST.). — Co.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O. Eigelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; scheidet sich aus der Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure krystallinisch aus (ST., H.); — $(Co.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene, glänzende Nadeln (HESSE, *A.* 207, 309). — Co.2HCl.$AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; schmilzt bei 115° (ST.). — Co.HBr. Löslich in 200 Thln. Wasser von 14° (DE VRIJ, *J.* 1857, 404). — Co.HJ. Krystallpulver; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in Blättern ab. Löslich bei 15° in 1250 Thln. Wasser (DE VRIJ), bei 10° in 1270 Thln. (H.). — Co.2HJ + $3H_2O$. Große, goldglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.); bei 15° in 90 Thln. Wasser (DE VRIJ). — Co.HNO_3. Kurze, dicke Prismen. Löslich in 85 Thln. Wasser bei 15° (H.). — Co.$AgNO_3$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (ST.).

$Co_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Kurze, glasglänzende Prismen. Löslich in 415 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; löslich bei 10° in 108 Thln. Wasser (H.); löslich in 98—100 Thln. Wasser von 15° (KERNER, *F.* 1, 153); sehr leicht in $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 227). Drehungsvermögen in Chloroform bei p = 3, $[\alpha]_D$ = 184,17° (HESSE; vgl. *A.* 182, 141). — Prüfung auf Reinheit (HESSE, *A.* 176, 322 und 325; *B.* 11, 1164). $^1/_2$ g Conchininsulfat wird in 10 ccm Wasser bei 60° gelöst und zur Lösung $^1/_2$ g KJ gefügt. Nach 1 Stunde filtrirt man und giebt zum Filtrat NH_3. Bei Abwesenheit von Beimengungen bleibt das Filtrat klar. — 1 g des Sulfates muss sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) klar lösen. — Co.$H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange, asbestartige Prismen; löslich in 8,7 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Lange, granatrothe Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 356; vgl. HERAPATH, *J.* 1858, 366). — $Co_3.3H_2SO_4.2HJ.J_3$. Olivenbraune, rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Ziemlich

leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN). — $Co_2.H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Rothbraune, rhombische Prismen. Schwer löslich in heifsem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 67). — $Co_4.4H_2SeO_4.3HI.I_{10}$ (JÖRGENSEN). — $Co.H_3PO_4$. Kurze, vierseitige Prismen. Ziemlich schwer löslich in Weingeist; löslich in 131 Thln. Wasser von 10° (H.).

Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr kleine Krystalle (St). Löslich in 151 Thln. Wasser bei 15° (HESSE, *A.* 176, 227). Rechtsdrehend; in einer Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist für p = 2 $[\alpha]_D$ = 184,75° (HESSE). — Succinat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Sehr feine Prismen. Löslich in 41,5 Thln. Wasser bei 10°. Leicht löslich in Alkohol (H.). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Seideglänzende Prismen; löslich in 38,8 Thln. Wasser bei 15° (H.). — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich in 400 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Weinsaures Antimonoxydconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6 + 4H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (ST.). Löslich in 540 Thln. Wasser bei 10° (H.).

Methylconchininjodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$. Glänzende Nadeln (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 221). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Braune, diamantglänzende Blätter. Schmelzp: 164—165° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 153).

Aethylconchinin (STENHOUSE, *A.* 129, 20). *Bildung.* Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht leicht durch Vereinigung von Conchinin mit Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylconchinin erhalten, das stark alkalisch reagirt, CO_2 anzieht und sehr bitter schmeckt. Nach HOWARD (*Soc.* 26, 1183) hält das Jodid $1H_2O$ und ist rechtsdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl + H_2O$ (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$. Lange, seideglänzende Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J).H_2SO_4.J_4$. Dunkelbraune, glänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 364).

Acetylconchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Conchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 318). — Amorph. Gleicht sehr dem Acetylchinin, ist nur in Aether leichter löslich und linksdrehend. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist bei 15° $[\alpha]_D$ = + 127,6°. — $C_{22}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{22}H_{26}H_2O_3(HCl.AuCl_3)_2 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Apoconchinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conchininsulfat mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 326). — Amorphes Pulver; verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine deutlich grüne Färbung. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfreier Base) ist $[\alpha]_D$ = 155,3°. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger, amorpher Niederschlag.

Diacetylapoconchinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *Bildung.* Aus Apoconchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Harz; Schmelzp.: 60°. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 40,4°. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Conchinin oder Apoconchinin mit bei — 17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (HESSE). Durch Vermischen des Röhreninhaltes mit etwas Wasser scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag; scheidet sich aus kochendem Wasser krystallinisch (?) ab. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 164° unter Bräunung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlor und NH_3 gelb. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D$ = + 203,7°. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl$. Sechsseitige Blättchen; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. — $C_{19}H_{23}ClNO_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in orangefarbene, glänzende Krystalle umwandelt.

Diacetylhydrochlorapoconchinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Für die Lösung in Wasser und 3 Mol. HCl und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = 94,6°. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 keine Färbung. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

3. **Chinicin** $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Chinarinden (HOWARD, *Soc.* 24, 61; 25, 101). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Chininsulfat (PASTEUR, *J.* 1853, 473) oder

Conchininsulfat (HESSE, *A.* 178, 245) mit etwas Schwefelsäure auf 120—130°; ebenso beim Schmelzen der Disulfate dieser Basen. Beim Erhitzen von Chinin oder Conchinin mit Glycerin auf 180°—210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.* Man erhitzt Chinindisulfat zum Schmelzen, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit NH_3. Man löst den Niederschlag in Aether, fügt zur Lösung Oxalsäure und neutralisirt die oxalsaure Lösung genau mit NH_3. Das ausgefällte Chinicinoxalat krystallisirt man aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol (von 97%) um. (HESSE, *A.* 178, 245). — Gelbliches Oel, das bei längerem Stehen im Exsiccator fest wird. Schmelzp: 60°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Frisch gefällt löst sich Chinicin in Ammoniaksalzen. Wird bei 100° rothbraun, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmeckt bitter; reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und zieht CO_2 an. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine weniger starke Grünfärbung als Chinin und Conchinin. In schwach salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalk ein weifser, amorpher Niederschlag gefällt, der sich mit NH_3 grün färbt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +44{,}1°$ (H.).

Salze: HESSE, *A.* 178, 248. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — $Ch.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. — $ChJ.H + H_2O$. Gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°. — $Ch_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol von 97%). Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Neutrales Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 9H_2O$ (HOWARD). Kleine Prismen (aus $CHCl_3$) oder lange Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vacuum $7H_2O$ (HOWARD). Löst sich bei 16° in 257 Thln. Wasser; leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Chloroform und in einem kalten Gemisch von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die Lösung in diesem Gemisch ist $[\alpha]_D = +20{,}68—1{,}14.p.$ (HESSE). Backt bei 95° zusammen, verliert das Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt endlich bei 149° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$ (HOWARD). Nadeln; schmilzt bei 100°. Verliert bei 50° $4H_2O$. — Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CNHS + \frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol; unlöslich in Rhodankaliumlösung.

4. **Homochinin** $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Vorkommen.* In der China cuprea (aus Buccarramanga, Provinz Santander) (HOWARD, HODGKIN, *Soc.* 41, 66; HESSE, *B.* 15, 857). — Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $2H_2O$ in platten Prismen. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in $CHCl_3$. 100 ccm Alkohol (von 90%) lösen bei 12° 7,64 g; 100 Thle. Aether (alkoholfrei) lösen bei 12° 0,57 g. Linksdrehend. Die Lösung iu Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. — Gelber, krystallinischer Niederschlag (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte ¼ Thl. und bei 100° 1 Thl. Salz. Wenig löslich in starkem Alkohol (HOWARD, HODGKIN). — Das neutrale Tartrat bildet, in kaltem Wasser schwer lösliche, Nadeln.

5. **Hydroconchinin** (Hydrochinidin) $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich im krystallisirten Conchinin des Handels und wird daraus abgeschieden, durch Behandeln des Conchinins mit Chamäleonlösung, in stets sauer gehaltener Lösung (FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 1955; 15, 520; HESSE, *B.* 15, 855). — Dünne, prismatische Nadeln (aus Weingeist), dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die Lösung in verdünnter Salzsäure fluorescirt nicht. Wird von saurer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Rechtsdrehend, etwa wie Conchinin. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak Chininreaktion. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 Chininsäure. — Hc = $C_{20}H_{26}N_2O_2$. — $Hc.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, orangefarbene Nadeln. — Hc.HJ. Breite Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Hc)_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Dicke, flächenreiche Krystalle. — Das neutrale Tartrat ist in Wasser leicht löslich, das saure Tartrat schwerer.

6. **Cinchonin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden, namentlich in der Huanocorinde. Die früher von REGNAULT (*A.* 26, 15) vorgeschlagene und allgemein angenommene Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ ist durch SKRAUP (*A.* 197, 353) und HESSE (*A.* 205, 211) widerlegt worden. — *Darstellung.* Das Cinchonin findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins. Diese werden durch Natron gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, das auskrystallisirte Cinchonin an H_2SO_4 gebunden und das neutrale Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt (HESSE *A.* 122, 227). — Wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze durch NH_3 in Flocken niedergeschlagen, die bald krystallinisch werden. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (SCHABUS *J.* 1854, 509), nach SCHWABE (*J.* 1860, 363) in rhombischen Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 248—252°, bei langsamem Erhitzen bei 236° (HESSE *A.* 205, 213); Schmelzp.:

260° (cor. 268,8°) (SKRAUP). Sublimirt zum Theil unzersetzt; namentlich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome sublimirt es in langen, glänzenden Prismen (HLASIWETZ *A.* 77, 49). Löst sich (nach HESSE) bei 10° in 3810 Thln. und bei 20° in 3670 Thln. Wasser, wenig mehr in kochendem; bei 10° in 140 Thln. und bei 20° in 125,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,852); bei 10° in 371 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 0,28 Thle.; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr (OUDEMANS *A.* 166, 75). 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) lösen bei 15° 5,85 Thle. und 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 90%) lösen bei 15° 6,20 Thle. Cinchonin (HESSE, *A.* 176, 204). Rechtsdrehend; bei p = 1 ist für die Lösung in Alkohol (von 95%) $[\alpha]_D = +226,48°$ (HESSE, *A.* 166, 258), in Alkohol von 97% = 226,13° (HESSE, *A.* 182, 143), in absolutem Alkohol = 223,3° (OUDEMANS, *A.* 182, 44). Das Drehungsvermögen in Chloroform nimmt mit der Concentration rasch ab (OUDEMANS). — Cinchonin giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung, seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen eine Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$, Cinchoninsäure $C_{10}H_7NO_2$ (Chinolincarbonsäure), und dann Chinolsäure $C_9H_6N_2O_6$ (s. Chinolin), Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) und α-Pyridintricarbonsäure (WEIDEL, *A.* 173, 76). Mit CrO_3 entstehen Chinolincarbonsäure, CO_2 und etwas Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 201, 294). Mit $KMnO_4$ entstehen Cinchotin, Cinchotenin, Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 197, 381), Chinolincarbonsäure und Cinchoninsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, werden 41,2% des Stickstoffes als NH_3; 20% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 32% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP *A.* 205, 90). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Cinchotenin; mit PbO_2 und H_2SO_4 wird Cinchonetin gebildet. — Chlor und Brom wirken in der Kälte substituirend. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150° entstehen CO_2, NH_4Br, C_2Br_6 und ein schwer löslicher Körper (Perbromanthracen $C_{14}Br_{10}$?), der in gelben Blättchen sublimirt (FILETI, *B.* 12, 424). Bei der Oxydation mit Kupferoxyd und Kali entsteht reines Chinolin und ein lösliches Harz, das bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure liefert (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Erhitzen von Cinchonin mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 130° oder beim Schmelzen von Cinchonindisulfat geht Cinchonin in das isomere Cinchonicin über. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Cinchoninsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht erst Apocinchonin, dann Diapocinchonin und zuletzt Hydrochlorapocinchonin. Ebenso wirkt HBr. Zerfällt beim Behandeln mit Kali in Chinolin und einen festen Körper, aus dem sich bei weiterer Einwirkung eine flüssige Base C_7H_9N (Lutidin?) abspaltet; daneben entstehen Essigsäure und Buttersäure (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 10, 244). Bei der Destillation von Cinchonin mit festem Kali entstehen Pyrrol und Basen der Reihen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinreihe) und $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinreihe) (WILLIAMS *J.* 1855, 548). OECHSNER (*Bl.* 35, 296) erhielt bei dieser Reaktion Lutidin, 2 Collidine, Parvolin und daneben Methylamin, aber weder Pyrrol, noch Pyridin oder Pikolin. Verhalten des Cinchonins beim Glühen mit Zinkstaub: FILETI, *G.* 11, 20.

Im Cinchonin ist wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe enthalten. Durch Säurechloride kann leicht ein Wasserstoffatom durch Säureradikale vertreten werden, und mit einem Gemenge von PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$, s. die Base $C_{19}H_{20}N_2$ (S. 1920). Mit Natriumamalgam liefert Cinchonin Dihydrodicinchonin und Hydrocinchonin. Cinchoninsalze verbinden sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). Drehungsvermögen des Cinchonins und der Cinchoninsalze: HESSE, *A.* 166, 253; 176, 228; 182, 143; OUDEMANS, *A.* 182, 55.

Salze: HESSE, *A.* 122, 231. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ci.2HFl + $^1/_2H_2O$. Vierseitige, rhombische Säulen aus wässrigem Alkohol) (ELDERHORST, *A.* 74, 80). — Ci.HCl + $2H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 1 Thl. kaltem und in $^1/_5$ Thl. siedendem Alkohol; in 22 Thln. kaltem und in 3,2 Thln. heißem Wasser, in 550 Thln. Aether (SCHWABE, *J.* 1860, 363). Löslich bei 10° in 24 Thln. Wasser; bei 16° in 1,3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85) und in 273 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305) (HESSE). Spec. Gew. = 1,2342 (H.). Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $[\alpha]_D = +165,5 - 2,425\,p$ (HESSE, *A.* 176, 230): in wässriger Lösung + 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = +214 - 1,72\,p$ (HESSE, *A.* 182, 145; vrgl. HESSE, *A.* 166, 258; 176, 229; OUDEMANS, *A.* 182, 55). — $(Ci.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine Körner. — $(Ci.3HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. Rhombische Säulen (GRÄFINGHOFF *Z.* 1865, 600). — $Ci.2HCl.HgCl_2$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (HINTERBERGER, *A.* 77, 202). — $Ci.2HCl.SnCl_2$. Blassgelbe Prismen (HESSE). — Aus einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cinchonin wird durch neutrales Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der wesentlich aus $(Ci.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ besteht. Durch Fällen mit Na_2PtCl_6 wird dieses Salz wasserfrei, als amorpher Niederschlag erhalten, der sich rasch in kleine, orangefarbene Krystalle umwandelt (HESSE, *A.* 207, 310). Enthält die Cinchoninlösung aber freie Salzsäure (3 Mol. auf 1 Mol. Cinchonin), so entsteht das Salz $Ci.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* 205, 214). Dieses Salz ist wasserfrei (SKRAUP)

und bildet rhombische, orangerothe Krystalle (HAHN, *J.* 1858, 372). Löslich in 500 Thln. kochenden Wassers, unlöslich in Alkohol (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). — $Ci.2HCl.AuCl_3$. Hellgelbes Pulver, schmilzt bei etwas über 100° (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HClO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppen (SERULLAS, *A. ch.* [2] 45, 278). — $Ci.2HClO_4 + H_2O$. Stark glänzende, rhombische Säulen (BÖDECKER, DAUBER, *A.* 71, 59, 66). Zeigt blauen und gelben Dichroïsmus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 160°. — Ci.2HBr. Rohmboëdrische Krystalle, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser (LATOUR, *J.* 1870, 834). — $Ci.HJ + H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 16). Monokline (?) Krystalle (HESSE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE). — $Ci.2HJ + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HJ.J_2$. Rothbrauner Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln. Leicht löslich in heißem Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). Hält $1H_2O$ und bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90—92°; leicht löslich in heißem Alkohol. Charakteristisches Salz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 147). — $Ci_2.HCl.3HJ.J_4$. Rektanguläre, glänzende, braune Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Aeußerst leicht löslich in Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* (2) 15, 82). — $Ci.HJ.J + 2H_2O$. Safrangelbe Krystallblätter (BAUER). — $Ci.HJ.HgJ_2$ (?) (GROVES, *J.*, 1858, 363). — $Ci.2HJ.HgJ_2$. (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 10, 193). — $Ci.2HJ.HgCy_2$ (?) (CAILLOT). — $Ci.HJO_3$. Lange, seidenartige Fasern. Verpufft heftig bei 120° (REGNAULT, *A.* 26, 35). — $Ci.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle; löslich in 26,4 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Rechtsdrehend (OUDEMANS).

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Rhombische Prismen; 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 157 Thln. Wasser (HESSE). Hält $1H_2O$ und löst sich in 205 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Ci_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische (SCHWABE), monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 509). Löslich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser und bei 11° in 5,8 Thln. Alkohol (von 80%) HESSE). Löslich in 14 Thln. heißen Wassers; in 1,5 Thln. heißen Alkohols (von 80%) (SCHWABE). Drehungsvermögen: in wässriger Lösung = + 170,3 — 0,855.p, in Alkohol von 97% = + 193,29 — 0,374.p (HESSE, *A.* 176, 231; vrgl. *A.* 166, 258; 182, 144; OUDEMANS). — $Ci.H_2SO_4 + 4H_2O$. Rhombenoktaëder; löslich bei 14° in 0,46 Thln. Wasser und in 0,9 Thln. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,85) (BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242). — $8Ci.6H_2SO_4.6HJ.J_{10} + 12H_2O$. Undeutliche, braune Warzen. Schmelzp.: 140—145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, äußerst leicht in heißem, wird aber hierbei zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 365). — $4Ci.2H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Dünne, braune Blätter oder dickere, fast schwarze, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Weingeist (JÖRGENSEN); — $2Ci.H_2SO_4.2HJ.J_8$. Schwarze Prismen; ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (J.). — $2Ci.H_2SeO_4.HJ.J_6$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, ockergelbe Prismen (HESSE). Löslich in 80 Thln. siedenden Wassers (ANDRÉ *J.* 1862, 375). Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht am Lichte und ebenso in der Wärme. — $Ci_2.H_3PO_4 + 12H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — $Ci_2.H_3AsO_4 + 12H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE).

Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 10° in 104 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: OUDEMANS; in der Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = +165,46 - 0,763.p$ (HESSE, *A.* 176, 232). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_4.2C_2H_2O_4.4J.J_{10}$. Schwarze, glänzende, rhombische (?) Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in großen Krystallen und mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln (HESSE). — Roccellat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_{17}H_{32}O_4$ (?) (HESSE). — Malat. Das Salz der inaktiven Aepfelsäure (aus Fumarsäure und Wasser) schmilzt bei 135—140°; $[\alpha]_D = +141—145°$ (A. PICTET, *B.* 14, 2649). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (ARPPE, *J.* 1851, 467). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Thln. Wasser bei 16° (HESSE). — Antimonoxydtartrat: HESSE. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 419). Löslich in 101 Thl. Wasser bei 16° (HESSE), leicht in Alkohol. — Linksweinsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Feine Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR). — Citrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_3.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Lange Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 48,1 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). — Dicitrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Kleine Prismen, löslich in 55,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — $C_{19}H_{22}N_2O.4HCy.FeCy_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HCy.FeCy_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Citronengelbe Spieße (DOLLFUS). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCy)_2.PtCy_2$. Farblose Nädelchen; löslich in Alkohol, schwer in Aether (MARTIUS, *A.* 117, 376). — $C_{19}H_{22}N_2O.HCNS$. Glänzende Nadeln (DOLLFUS). — Harnsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser (ELDERHORST, *A.* 74, 81). — Pikrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.[C_6H_3(NO_2)_3O]_3$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen, löslich in 163 Thln. Wasser von 15° (HESSE).

Methylcinchonin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2290). *Bildung.* Cinchonin verbindet sich lebhaft mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 219) und noch leichter mit CH_3Br zu $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (STAHLSCHMIDT). —

$C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet 20 g CH_3Br in die Lösung von 60 g Cinchonin in 1 Liter absoluten Alkohols und lässt 1—1½ Tag stehen. — Große, gelbliche, vierflächige Krystalle. In kochendem Wasser nicht sehr leicht löslich. Verliert bei 100° $1H_2O$, bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 269° zu einer schwarzen Masse (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 254° (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 151).

Methylcinchonin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Wird aus dem Bromid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ (15 Thle.) durch Erwärmen mit Kalilauge (3 Thle. KHO, 500 Thle. H_2O) auf dem Wasserbade erhalten (CL., M.). — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu klebrigen und harzigen Salzen, die mit den Additionsprodukten $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ u. s. w. isomer sind. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Feines, gelbes Pulver; Schmelzp.: 93°.

Dimethylcinchonin (CLAUS, MÜLLER). $C_{19}H_{22}N_2O.(CH_3Br)_2$ — $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und 2 Mol. CH_3J bei 150° (CL., M.). — Gelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Hält $1H_2O$ (?). In Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Entsteht auch beim Kochen von $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ mit Alkohol und $CH_3.J$.

Methylcinchoninmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Methylcinchonin und CH_3J (CL., M.). — Glatte Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 201°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Aethylcinchonin (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* 13, 2286; HOWARD, *Soc.* 26, 1183). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassorangefarbener, krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 152). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Rechtsdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *Darstellung.* Durch Kochen von Cinchonin mit Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5J (CL., K.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260° unter starkem Aufschwellen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.J_2$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp.: 141—142° (JÖRGENSEN).

Durch Kochen des Jodids $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ mit Kalilauge erhält man Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, das sich ölig abscheidet und erst nach sehr langem Stehen anfängt Krystalle abzuscheiden, die bei 49—50° schmelzen. Verbindet sich mit Säuren zu syrupförmigen, äußerst löslichen Salzen (CL., K.). — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Diäthylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und 2 Mol. C_2H_5J bei 150° (CL., K.). — Große, tief dunkelgelbe, prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol schwerer als $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Fängt bei 264°, unter Zersetzung, zu schmelzen an. Durch Alkalien wird, langsam in der Kälte, rascher beim Kochen, eine jodfreie Base abgeschieden, die ein rothbraunes, in Aether leicht lösliches Harz bildet. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$ — siehe Dihydrodicinchonin S. 1919.

Aethylcinchoninäthyljodid $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (CL., K.). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Giebt beim Kochen mit Kali eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ und C_2H_5Br (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2294). — Krystalle. Schmelzp.: 197°.

Benzylcinchonin (CLAUS, TREUPEL, *B.* 13, 2294). **Chlorid** $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben salzsaurem Cinchonin und einem tief dunkelrothen Farbstoff, beim Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid und Alkohol. — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Rothfärbung bei 248°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Behandelt man das Salz mit Silberoxyd, so erhält man das freie Benzylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7(OH)$, welches mit HCl wieder das ursprüngliche Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ liefert. — Das aus der Base dargestellte Carbonat bildet kleine Nadeln, die bei 115° schmelzen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kocht man das Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ mit Kalilauge, so erhält man ein isomeres Benzylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$, das in Nadeln krystallisirt, bei 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst. — Das Platinsalz $C_{19}H_{21}N_2(C_7H_7)N_2O.2HCl.PtCl + 2H_2O$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzylcinchoninbenzylchlorid $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben salzsaurem Benzylcinchonin und einem rothen Farbstoff, beim Kochen von $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$ mit Alkohol und Benzylchlorid (CL., T.). — Farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°.

Acetylcinchonin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 321). — Amorph. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. In Alkohol (von 97%) gelöst und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +139,5°$.

— $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystallaggregate. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Benzoylcinchonin $C_{26}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$. *Bildung.* Aus Cinchonin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 351). — Amorph. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen Salzen. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°).

Cinchoninsulfonsäure $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — Fest, amorph; in Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $(C_{38}H_{43}N_4SO_5)_2.Ba$.

Dichlorcinchonin $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin fällt salzsaures Dichlorinchonin aus (LAURENT, *J.* 1847/48, 618). — Das freie Dichlorcinchonin krystallisirt und liefert bei der Destillation mit Kali chlorfreies Chinolin. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit salzsaurem Cinchonin; löslich in 50 Thln. Alkohol. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelbes Pulver. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. Schwer löslich. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.HCl.6Cl$ (?). *Darstellung.* Durch Aussetzen an die Sonne einer mit Chlor gesättigten Lösung von 15 g Cinchonin in 4 Litern salzsäurehaltigen Wassers (FILETI, *B.* 12, 423). — Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln aufser in Eisessig.

Bromcinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer salzsauren Cinchoninlösung mit Brom entstehen in Alkohol lösliche Salze des Bromcinchonins und in Alkohol lösliche Salze des Anderthalbromcinchonins $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$ (?) (LAURENT). — Monobromcinchonin wird nach A. KOPP (*J.* 1876, 822) dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Bromlösung in eine Lösung von salzsaurem Cinchonin in verdünntem Alkohol. — Krystalle. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?) über, das in Prismen krystallisirt, bei 205° schmilzt und sich leicht in Alkohol, weniger in Aether löst (KOPP).

Dibromcinchonin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin (LAURENT, *J.* 1849, 376; vrgl. KOPP). — Perlmutterglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Bleibt die Lösung einige Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Hydrat $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.H_2O$ in rektangulären Oktaëdern ab. Liefert mit Kali oder Silberoxyd Oxycinchonin; nach KOPP (*J.* 1874, 822) Dioxycinchonin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$.

Dihydrodicinchonin $(C_{19}H_{23}N_2O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrocinchonin, beim Behandeln einer essigsauren (oder schwefelsauren) Cinchoninlösung mit Natriumamalgam (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 293) oder auch, aber weniger vortheilhaft, mit Zn und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 11, 312; vrgl. SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 348; HOWARD, *Soc.* 26, 1179). — *Darstellung.* Die bei der Reduktion abgeschiedene Oelschicht wird in alkoholhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei Dihydrodicinchonin zurückbleibt (ZORN). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—258° (SKRAUP). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{38}H_{46}N_4O_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (Z.).

Beim Erhitzen von Dihydrodicinchonin mit Aethylbromid auf 100° entstehen, nach ZORN, ein rother Farbstoff und das Cinchoninadditionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5Br)_2$, welches aus Wasser in Rhomboëdern krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löst.

Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Siehe Dihydrodicinchonin. Entsteht nicht durch Behandeln von Dihydrodicinchonin mit Wasserstoff (SKRAUP). — *Darstellung.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Cinchonin mit Alkohol, erhitzt und trägt Natriumamalgam ein. Es muss genügend Alkohol vorhanden sein, so dass das freiwerdende Cinchonin gelöst bleibt. Man fällt mit Wasser und entzieht dem Oele das Hydrocinchonin durch Aether (ZORN). — Feste, amorphe Masse; scheidet sich beim Fällen der verdünnten, salzsauren Lösung mit Kali und Stehenlassen zuweilen in dicken Tafeln aus (SKRAUP). Ist eine stärkere Base als Cinchonin, liefert aber nur amorphe Salze.

Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydrocinchonin entsteht **Hexachlorhydrocinchonin** $C_{19}H_{18}Cl_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann, während Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$ gelöst bleibt (ZORN). Das Hexachlorhydrocinchonin ist gelb, amorph, löst sich leicht in Alkohol und conc. Säuren, aber nicht in Wasser und Aether.

Versetzt man eine Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich mit rauchender Salpetersäure, so entsteht **Tetranitrohydrocinchonin** $C_{19}H_{20}(NO_2)_4N_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber in conc. Säuren löst (ZORN).

Mit Aethylbromid verbindet sich Hydrocinchonin bei 100° zu einer in Wasser löslichen amorphen Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O.(C_2H_5Br)_2$ (?), aus welcher durch NH_3 die freie Base ausgefällt wird. Diese vereinigt sich bei 100° mit Aethylbromid zu der amorphen Verbindung $C_{19}H_{22}(C_2H_5)_2N_2O.(C_2H_5Br)_2$ (?), welche von rauchender Salpetersäure in das Derivat $C_{19}H_{18}(C_2H_5)_2(NO_2)_4N_2O.(C_2H_5Br)_2$ übergeführt wird (ZORN).

Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. wasserfreiem, salzsaurem Cinchonin und 2 Thln. PCl_5 mit 18—21 Thln. $POCl_3$ (KÖNIGS, *B.* 13, 286). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}N_2Cl + POCl_3 + HCl$. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und die Lösung mit NH_3 partiell gefällt. Erst fällt ein Harz aus und später das Chlorid. — Breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol); rhombische Prismen. Schmelzp.: 72° (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; wenig in kochendem Wasser. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ (KÖNIGS, *B.* 14, 103).

Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). — Blättchen (rhombische Krystalle aus Ligroïn). Schmelzp.: 123—125°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° in Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$, NH_3 und Methylchlorid.

Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchen mit conc. Salzsäure auf 220° (KÖNIGS, *B.* 14, 1855). $C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{18}H_{17}NO + NH_2(CH_3)$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Cinchoninsäure, CO_2, wenig Essigsäure u. a. Säuren. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyapocinchen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Das salzsaure Salz ist krystallinisch und ziemlich schwer löslich in Wasser.

Oxyapocinchen $C_{18}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Bei energischem Schmelzen von Apocinchen mit wasserfreiem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1858). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (aber nicht durch CO_2) fällbar.

Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Dibromcinchonin mit alkoholischer Kalilauge (H. STRECKER, *A.* 123, 380). — Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Säuren; die Salze krystallisiren meist schwer. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.H_2SO_4$ (bei 100°) Krystalle.

Nach SCHÜTZENBERGER (*A.* 108, 347) entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cinchonin ein Oxycinchonin.

Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *J.* 1875, 770). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Chinolsäure (s. d.) liefert beim Stehen Cinchoninsäure, etwas Chinchomeronsäure u. s. w. Das Filtrat von diesen Krystallen wird mit NH_3 neutralisirt und durch $AgNO_3$ gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch HCl und erhält zunächst Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure. Die Mutterlauge davon scheidet, nach 6 Monaten, Krystalle des salzsauren Salzes der Base ab, die man aus stark salzsäurehaltigem Wasser nmkrystallisirt. — Die freie Base reducirt, in der Wärme, sehr leicht FEHLING'sche Lösung. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HCl$. Krystallpulver, sehr löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HNO_3$. Ziemlich große Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{18}N_2O_5)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Cinchonetin. *Darstellung.* Man kocht Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2, bis die Lösung durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, dann entfernt man die gelöste Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und in Lösung gegangenes Blei durch H_2S (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 25, 508). — Tiefviolette Masse; löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Wird mit Alkalien purpurfarben.

Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Behandeln von Cinchonin mit $KMnO_4$ (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 249; HESSE, *A.* 176, 232; SKRAUP, *A.* 197, 376). — *Darstellung.* Je 100 ccm einer Lösung von 200 g Cinchonin in 2 l Wasser und 90 g H_2SO_4 werden, unter Abkühlung, mit 285 ccm einer 5-procentigen Chamäleonlösung versetzt und die filtrirte Lösung mit Natron gefällt. Das alkalische Filtrat (von 200 g Cinchonin) wird nahezu mit H_2SO_4 und dann völlig mit CO_2 neutralisirt, auf $1^1/_2$ l eingedampft und mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Alkohol gefällt. Das vom Kaliumsulfat getrennte Filtrat dunstet man ein und krystallisirt das ausgeschiedene Cinchotenin aus

Wasser um. Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit $PbCO_3$ und Einleiten von H_2S wird die Lösung entfärbt (SKRAUP). — Nadeln oder glänzende Blätter. Schmelzp.: 197—198° (S.). Hält $3^1/_2$ H_2O (?) (S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 völlig ausgefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung in 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) und p = 2 ist $[\alpha]_D$ = 135,48° (H.). Die wässrige Lösung wird von Bleiessig schwach gefällt; mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$ entstehen Fällungen. Wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen, leicht in der Wärme. — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Grofse, orangegelbe Prismen (S.). — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (HESSE, *B.* 11, 1984).

Cinchotenicin $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *Bildung.* Schwefelsaures Cinchotenin wandelt sich beim Schmelzen in Cinchotenicinsulfat um (HESSE, *B.* 11, 1983). — Cinchotenicin ist eine dunkelbraune, amorphe Masse. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, verdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. — Das Platinsalz ist gelb, amorph, in Wasser leicht löslich; das Goldsalz ist ein gelber, amorpher in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Apocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Diapocinchonin, bei 6—10-stündigem Erhitzen von Cinchonin mit (5 Thln). Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 330). — Man neutralisirt den Röhreninhalt nahezu mit NH_3, giebt das gleiche Volumen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit NH_3. Hierbei scheidet sich Apocinchonin aus, während Diapocinchonin gelöst bleibt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol; leicht in Säuren. Rechtsdrehend; in Alkohol (von 97 %) gelöst und bei p = 1 ist $[\alpha]_D$ = + 160°. Wandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Apocinchonicin um. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher, dunkelgelber Niederschag. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Apocinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 71,4°. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Apocinchonincin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Apocinchonindisulfat $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ auf 130—140° (HESSE). — Harz; sehr unbeständig. Inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren. Wird aus der sauren Lösung durch Alkalien gefällt. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — Das Oxalat ist amorph (Unterschied von Cinchonicin).

Diapocinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Bildung.* Siehe Apocinchonin. Entsteht auch bei längerem Behandeln von Apocinchonin mit Salzsäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Apocinchonins wird mit HCl neutralisirt, der Alkohol verdunstet und die Flüssigkeit hierauf mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, wobei etwas Apocinchonin ungelöst bleibt (HESSE). — Blassgelbes, amorphes Pulver; wird aus der sauren Lösung durch Alkalien harzig gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 20°. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.(2HCl.PtCl_4)_2 + 4H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Das neutrale Oxalat ist amorph, leicht löslich in $CHCl_3$.

Diacetylderivat $C_{42}H_{48}N_4O_4 = C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2$. Gelblicher Firniss. Ist in alkoholischer Lösung inaktiv, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(2HCl.PtCl_4)_2 + 4H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(HCl.AuCl_3)_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Cinchonin (ZORN, *J.* pr. [2] 8, 280) oder Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 348) mit bei — 17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. — Wird der Röhreninhalt mit dem halben Volumen Wasser versetzt, so krystallisirt salzsaures Hydrochlorapocinchonin aus. — Nadeln. Schmelzp: 197° (H.). Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natron, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und absolutem Alkohol; sehr leicht in verdünnten Säuren. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = $^1/_2$ ist $[\alpha]_D$ = + 205,4° (H.). Wird in saurer Lösung von $KMnO_4$ sehr schwer angegriffen. Natriumamalgam scheint ein Additionsprodukt zu erzeugen (*Z.*). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Glänzende, sechsseitige Prismen; leicht löslich in reinem Wasser, wenig in salzsäurehaltigem. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag (H.)

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Amorpher Firnifs. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +108,0^0$ (HESSE). — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Hydrobromapocinchonin $C_{19}H_{23}BrN_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Cinchonin mit höchst gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SKRAUP, *A.* 201, 324). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Verliert beim Behandeln mit Silberoxyd Brom unter starker Zersetzung. — $C_{19}H_{23}BrN_2O.2HBr$. Krystalle; unlöslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Cinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchonidin mit etwas Schwefelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 473); beim Schmelzen von Cinchonin- oder Cinchonidindisulfat (HESSE, *A.* 178, 253); beim Schmelzen von Cinchonintartrat (PASTEUR, *J.* 1853, 422) oder Cinchonidinditartrat (HESSE, *A.* 147, 242); beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* 25, 102) oder von Cinchonin oder Cinchonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.* Man löst gleiche Moleküle Cinchonin und H_2SO_4 in Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen (auf 130°). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der freien Base stellt man das neutrale Oxalat dar, das man wiederholt aus $CHCl_3$ und dann aus Wasser umkrystallisirt (HESSE, *A.* 178, 253). — Gelbliche, zähe Masse, die sich zu Fäden ausziehen lässt. Löslich in Wasser und besonders in Ammoniaksalzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 46,5^0$ (H.). Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk einen weifsen, flockigen Niederschlag. Mit $KMnO_4$ entsteht ein Harz, aber kein Cinchotenin.

Salze: HESSE, *A.* 178, 256. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.2PtCl_4 + 4H_2O$. Entsteht beim Fällen einer schwach sauren Cinchonicinlösung mit $PtCl_4$ in der Kälte. Gelblichweifser Niederschlag, der sich in ein hellgelbes Krystallpulver umwandelt. Nimmt man die Fällung in stark saurer Lösung vor, so entsteht ein amorpher, hellgelber Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$, der sich in ein dunkel orangerothes Krystallpulver umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$. Prismen (aus Alkohol). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Jodkaliumlösung. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Kleine, feine Prismen. Löslich bei 16° in 80 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung (HOWARD). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Krusten, aus kleinen Prismen bestehend (HOWARD).

7. **Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden (WINKLER, *J.* 1847/48, 620; LEERS, *A.* 82, 147; HESSE, *A.* 135, 333; 166. 240; 205, 196; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 226). Findet sich namentlich in Cinch. lancifolia, C. Tucujensis, C. succirubra, C. officinalis (HESSE, *B.* 14, 1890). — *Darstellung.* Findet sich im sogen. „Chinidin" des Handels. Dem käuflichen Cinchonidin sind meist Chinin und Homocinchonidin beigemengt. Dieses Cinchonidin wird wiederholt mit kaltem Aether behandelt und dann das Ungelöste an Salzsäure gebunden. Man fällt das salzsaure Salz mit Seignettelösung, löst den Niederschlag in HCl und fällt in der Kälte mit NH_3. Ist das Cinchonidin so weit rein, dass im Filtrat von der Fällung mit Seignettesalz durch NH_3 kein Niederschlag mehr entsteht, so krystallisirt man es aus der kleinsten Menge kochenden Alkohols zweimal um, stellt dann das neutrale Sulfat dar und löst dieses in 25 Thln. siedenden Wassers. Sobald die Temperatur der Lösung auf 35° gesunken ist, filtrirt man das Sulfat ab, krystallisirt es noch zweimal aus Wasser um und zerlegt es mit NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 205, 196; vrgl. *A.* 135, 333). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 200—201° (CLAUS, *B.* 13, 2185; HESSE, *B.* 14, 189); 210,6° (cor.) (SKRAUP, VORTMANN). Löslich bei 15° in 188 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei 13° in 16,3 Thln. Alkohol von 97% (HESSE, *A.* 205, 198). Löslich bei 10° in 1680 Thln. Wasser. Linksdrehend; für die Lösung in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) und bei p = 4 ist $[\alpha]_D = -70^0$ (H.; vrgl. *A.* 176, 219; 181, 137). Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 42,2% des Stickstoffes als NH_3, 23,8—25,7% des Kohlenstoffes als Oxalsäure, 37,3—38,8% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Es entsteht bei dieser Oxydation auch Cinchotenidin (FORST, BÖHRINGER). Liefert mit HNO_3 dieselben Oxydationsprodukte wie Cinchonin (WEIDEL, *J.* 1875, 772). Verhält sich gegen CrO_3 wie Cinchonin, wird nur schwerer angegriffen und giebt etwas weniger Cinchoninsäure (SKRAUP, *A.* 201, 300). Beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure auf 130° oder mit Glycerin auf 200° geht Cinchonidin in Cinchonicin über. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen erst Apocinchonidin und etwas β-Cinchonidin und dann

Hydrochlorapocinchonidin. Liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (LEERS). Brom wirkt substituirend.

Salze: HESSE, *A.* 135, 333; LEERS. Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 56. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. — $Ci.HCl + H_2O$. Große, monokline Doppelpyramiden. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 38,5 Thln. Wasser und in 325 Thln. Aether; bei 20° in 20,1 Thln. Wasser (H.); bei 17° in 27 Thln. Wasser (LEERS). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Aus der Lösung in $CHCl_3$ scheiden sich, bei längerem Stehen, Prismen einer sehr unbeständigen Verbindung des Salzes mit $CHCl_3$ ab (HESSE, *A.* 176, 220). Linksdrehend; das Drehungsvermögen schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (HESSE, *A.* 176, 182; *B.* 14, 1891; OUDEMANS). — Scheidet sich aus einer concentrirten, ziemlich übersättigten Lösung mit $2H_2O$ in langen, asbestartigen Prismen ab (HESSE, *A.* 166, 240). — $Ci.2HCl + H_2O$. Große, monokline Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LEERS). — $Ci.2HCl.HgCl_2$. Kleine Schuppen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LEERS). — $Ci.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassorangegelbes Krystallpulver; etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $(Ci.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — $Ci.2HCl.AuCl_3$. Gelber, pulvriger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 100° (HESSE). — $Ci.2HJ + H_2O$. Citronengelbe Prismen (HESSE). — $Ci.HNO_3 + H_2O$. Große Prismen. Löslich bei 10° in 70,5 Thln. Wasser (HESSE).

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Dünne Prismen; löst sich bei 10° in 221 Thln. Wasser (HESSE). — $Ci_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Glänzende Prismen; löslich bei 12° in 97,5 Thln. (HESSE), bei 22° in 67 Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 45), sehr leicht in heißem Wasser. Krystallisirt aus concentrirten, heißen Lösungen (1 Thl. wasserhaltiges Salz und 25 Thle. Wasser) in feinen Nadeln (vrgl. HESSE, *B.* 14, 1892). Das Drehungsvermögen (nach links) schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (HESSE, *A.* 166, 242; 176, 221; 182, 138; OUDEMANS).

Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege. Ist das Drehungsvermögen von 2 g des wasserfreien Gemisches in (10 ccm Normalsalzsäurehaltigem) 25 ccm Wasser = c, so enthält 1 Thl. des (wasserfreien Gemisches) = $\frac{229{,}03-c}{77{,}9}$ Thle. Cinchonidinsulfat (HESSE, *A.* 205, 219).

$Ci.H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — $Ci.2H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 182, 138. — $Ci_{12}.9H_2SO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Lange, rhombische, goldgrüne, messingglänzende Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 371). — $Ci_4.2H_2SO_4 3HJ.J_6 + 4H_2O$. Lange, dünne, seidenglänzende, rothgelbe Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_8.5H_2SO_4.6HJ.J_{12} + 6H_2O$. Lange, dünne, olivengrüne Nadeln (J.). — $Ci_2.H_2SO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Dunkelbraune, kurze, stark glänzende Nadeln (J.). — $Ci_{12}.9H_2SeO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Gleicht dem entsprechenden Sulfat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Rothbraune, glänzende Nadeln (J). — $Ci_3.2H_3PO_4 + 12H_2O$. Mikroskopische Säulen (WINCKLER). — $Ci_2.2H_3PO_4.HJ.J_4$. Dunkelbraune, glänzende Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_2.2H_3AsO_4$. Gleicht dem Phosphat (JÖRGENSEN).

Acetat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine Krystallwarzen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Löslich bei 10° in 252 Thln. Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei in kleinen Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4.2HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Nadeln. (JÖRGENSEN, *J. pr.* (2) 15, 76). — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ganz unlöslich in Seignettesalzlösung. Löslich bei 10° in 1265 Thln. Wasser (Unterschied und Trennung des Cinchonidins vom Cinchonin) (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.HJ.J_2$. Dünne, rothbraune Prismen (JÖRGENSEN). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.2C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Lange Prismen; wird von kochendem Wasser zersetzt unter Abscheidung des neutralen Tartrates (HESSE, *A.* 147, 241). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kurze Prismen, löslich bei 10° in 340 Thln. Wasser (HESSE). — Salicylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_3$. Nadeln, löslich bei 18° in 766 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 205, 203). — Chinasaures Cinchonidin bildet wasserfreie Nadeln und löst sich bei 15° in 93,6 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%) (H., *A.* 205, 202).

Cinchonidin und Phenol. $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenol und Cinchonidin in starkem Alkohol (HESSE, *A.* 182, 160). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Verliert leicht Phenol. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$. Glasglänzende Krystalle. Zersetzt sich beim Auflösen in heißem Alkohol (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl.C_6H_6O + H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von salzsaurem Cinchonidin und Phenol in heißem Wasser (HESSE, *A.* 181, 54). — Krystallkörner. Löslich bei 15° in 46 Thln. Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und in heißem Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonidinsulfat in heißem Phenolwasser oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung von

$(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$ mit Schwefelsäure (HESSE). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Löslich bei 15° in 425 Thln. Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid schwach dunkelgelb.

Methylcinchonidin (CLAUS, BOCK, *B.* 13, 2191; vrgl. HESSE, *B.* 14, 47). Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ bildet sich schon in der Kälte bei 24stündigem Stehen von Cinchonidin mit Alkohol und CH_3J. — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 248°. — Das daraus dargestellte Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl + H_2O$ bildet feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 158°. — Das freie Methylcinchonidin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$ gewinnt man aus dem Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ mit Kalilauge (vrgl. STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 221). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Färbt sich am Lichte rasch röthlich. Verbindet sich mit Säuren zu ungemein löslichen Salzen, die syrupartig sind und nur äufserst langsam (über H_2SO_4) zu krystallisiren anfangen. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Dimethylcinchonidinjodid $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ und CH_3J bei 100° (CLAUS, BOCK). — Grofse, bernsteingelbe Prismen. Schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether. Giebt mit Kali eine jodfreie, in Aether lösliche Base, die sich als rothes Harz abscheidet.

Methylcinchonidinmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ und CH_3J, in der Kälte. — Farblose Krystalle.

Aethylcinchonidin (HOWARD, *Soc.* 26, 1181). $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + 3H_2O$. Würfelartige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 230° und schmilzt gegen 250° zur dunkelbraunen Masse (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br. + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$.

Cinchonidinäthylbromid und das daraus dargestellte Aethylcinchonidin geben bei der Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1923).

CLAUS (*B.* 11, 1821) hat eine Reihe von Aethylderivaten eines „Homocinchonidins" beschrieben, das wahrscheinlich Cinchonidin war (HESSE, *B.* 14, 47). — Das Additionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 261° und löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Aether. Es giebt mit Ag_2O eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, begierig CO_2 anziehende Base. Beim Kochen des Jodids mit Kali entsteht ein isomeres Aethylcinchonidin. Verdünnte Säuren erzeugen einen rothbraunen Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5.J.J_2$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag.

Aethylcinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, durch Kochen des Additionsproduktes mit Kali bereitet, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 90—91° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Bildet mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze. Verbindet sich mit Aethyljodid zu $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$, einer in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 236° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Blättchen.

Diäthylcinchonidin. Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Cinchonidin mit C_2H_5J (CLAUS). — Goldgelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether. Verliert durch Ag_2O oder bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali alles Jod.

Isoamylcinchonidin $C_{24}H_{32}N_2O = C_{19}H_{21}(C_5H_{11})N_2O$. Isoamylbromid wirkt erst oberhalb 150°, am besten bei 210°, auf Cinchonidin ein. Es bildet sich bromwasserstoffsaures Isoamylcinchonidin, aus welchem durch NH_3 freies Isoamylcinchonidin abgeschieden wird (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). — Braunes Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $C_{24}H_{32}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Gelber Niederschlag. — Das bromwasserstoffsaure Salz ist ein Harz.

Acetylcinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzp.: 42°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -66{,}6°$ (HESSE, *A.* 205, 319). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Warzen umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch von Cinchonidin und CS_2 entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromcinchonidins (SKALWEIT, *A.* 172, 103). — Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Dioxycinchonidin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr$. Lange Nadeln; leicht löslich in Alkohol.

Dioxycinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O_3$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dibromcinchonidin mit alkoholischem Kali (SKALWEIT). — Krystalle. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, feine Körnchen; unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.H_2SO_4$.

Apocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonidin oder Homocinchonidin mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140

bis 150° (Hesse, *A.* 205, 327). — Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem, starkem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aether. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 0,8 ist $[\alpha]_D = -129,2°$. Die Lösungen schmecken stark bitter; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -61,8°$. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

β-Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Apocinchonidin, bei sechsstündigem Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140° (Hesse, *A.* 205, 327). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, nach dem Trocknen, mit verdünntem Alkohol gekocht, wobei wesentlich β-Cinchonidin in Lösung geht, das man mit HCl genau neutralisirt und in wässriger Lösung mit Seignettesalz fällt. Den Niederschlag löst man in HCl und fällt durch NH_3 β-Cinchonidin. — Kurze Prismen (aus starkem Alkohol), Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt unter Bräunung bei 206—207°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Linksdrehend. Das neutrale Tartrat krystallisirt in kleinen Prismen und ist in Wasser sehr schwer löslich (Unterschied von Apocinchonidin). Wandelt sich bei längerem Erhitzen mit Salzsäure in Apocinchonidin um. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonidin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Bei 6 stündigem Erhitzen von Apocinchonidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (Zorn, *J. pr.* [2] 8, 283; Hesse, *A.* 205, 346). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird concentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und dann alkoholisches Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Verjagen des Alkohols krystallisirt dann freies Hydrochlorapocinchonidin. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Linksdrehend. Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln und löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (Unterschied vom amorphen Apocinchonidinsulfat). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Krystalle. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag (H.).

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali sehr leicht verseift. Linksdrehend (Hesse). — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

8. **Homocinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$ (Hesse, *A.* 205, 203). *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge, neben Cinchonidin, in vielen Chinarinden, namentlich in Cinchona rosulenta und in einigen Carthagenarinden. Am meisten in einigen rothen, südamerikanischen Rinden (Hesse, *B.* 14, 1891). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Chininsulfats und Cinchonidinsulfates. Das (käufliche) neutrale Cinchonidinsulfat wird in 25 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist. Das Filtrat scheidet beim völligen Erkalten ein Salz ab, das man in 20 Thln. heifsem Wasser löst. Ist die Lösung auf 35° erkaltet, so filtrirt man und erhält nun bei weiterem Erkalten Homocinchonidinsulfat, das man in gleicher Weise noch einige Male behandelt, bis beim ersten Erkalten keine glänzende Prismen von Cinchonidinsulfat mehr, sondern mattweifse Nadeln auftreten. — Derbe, kurze Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Löslich bei 13° in 20,5 Thln. Alkohol (von 97%); bei 15° in 216 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (H.; vgl. Skraup, *A.* 199, 365). Die alkoholische Lösung reagirt basisch. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -107,3°$. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine Färbung. Wandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in Apocinchonidin und dann in Hydrochlorapocinchonidin um. Mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Cinchotenidin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Rhombische Oktaëder. Scheidet sich aus conc. Lösungen mit $2H_2O$ in Nadeln ab. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -139,0°$ (Hesse, *B.* 14, 1891). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (Hesse, *A.* 207, 310). — $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Lange Nadeln; löslich bei 13° in 199 Thln. Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Scheidet sich aus heifsem Wasser meist als eine käsige oder gallertartige Masse dünner Nadeln aus. Aus einer Lösung in 50 Thln. heifsem Wasser krystallisirt es in zarten Nadeln. Bildet auch mattweifse Prismen (vgl. Hesse, *B.* 14, 1892). Löslich bei 22° in 69 Thln. Wasser (Hesse, *B.* 14, 46). Linksdrehend;

für die Lösung von 2 g in 25 ccm Wasser (20 ccm Normalsalzsäure haltend) ist $[\alpha]_D = -137,96^0$. Verwittert sehr rasch. Quillt in $CHCl_3$ gallertförmig auf, unter Bildung einer Verbindung von wasserfreiem Sulfat und $CHCl_3$.

Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 1330 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$. Prismen. — Chinasaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln; löslich bei 15° in 90 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%). — Phenolsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylhomocinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Gleicht ganz dem Acetylcinchonidin. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -34^0$ (Hesse, *A.* 205, 320). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber amorpher Niederschlag.

Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Homocinchonidin (Skraup, Vortmann, *A.* 197, 235) oder Cinchonidin (Hesse, *B.* 14, 1892) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Wie bei Cinchotenin (S. 1920). — Fadenförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol); monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 256° (cor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in heifsem; löslich in 600 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Erden; wird aus der Lösung in Kali oder Baryt durch CO_2 gefällt. Verhält sich gegen Silber, Kupfer- und Bleisalze wie Cinchotenin. Die Lösungen in verd. Schwefel- oder Salpetersäure fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -201,4^0$ (Hesse). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, rhombische Tafeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallisirt sehr schwer in kleinen Prismen. Aeufserst löslich in Wasser.

9. **Aricin** $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (Hesse, *A.* 185, 320). *Vorkommen.* Neben Cusconin in der Cuscorinde (Vrgl. Pelletier, Corriol, *Berz. Jahresb.* 9, 222; 13, 265; Manzini, *Berz. Jahresb.* 24, 403). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Alkohol aus, übersättigt das alkoholische Extrakt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit starker Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 neutralisirt. Es scheidet sich Aricinacetat aus, das Filtrat giebt mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Cusconinsulfat (Hesse). — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 188°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$; löslich bei 18° in 20 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und in 235 Thln. Alkohol (von 80%). Die alkoholische Lösung reagirt kaum alkalisch; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Wird von conc. Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Ist in alkoholischer oder ätherischer Lösung linksdrehend, in salzsaurer inaktiv. Für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) ist $[\alpha]_D = -94,7^0$. Schmeckt nicht bitter. Charakteristisch für Aricin sind die Eigenschaften des Dioxalates und Acetates.

Ar = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — $Ar.HCl + 2H_2O$. Zarte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Lauwarmes Wasser scheidet aus dem Salz amorphes Aricin ab. — $(Ar.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag. — Ar.HJ. Zarte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung. — $Ar.HNO_3$. Zarte Prismen, fast unlöslich in kalter, verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ar_2.H_2SO_4$. Gallertartige Masse aus zarten Nadeln bestehend; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ar.H_2SO_4$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Kleine Krystallkörner; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der sich später in Rhomboëder umwandelt. Löst sich bei 18° in 2025 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Kleine Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Salicylat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Salzsaures Aricin verbindet sich mit Phenol.

10. **Cusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Siehe Aricin (Hesse). — *Darstellung.* Das Cusconinsulfat wird auf Tüchern gesammelt, mit NH_3 zerlegt und die freie Base wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Mattglänzende Blättchen (aus Aether). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 110°. Fast unlöslich in Wasser; löslich bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72), leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$; sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung reagirt sehr schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung stärker als in alkoholischer. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -54,3^0$. Wird von conc. Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich darin mit grünlichgelber Farbe. Die Salze des Cusconins reagiren meist

sauer und scheiden sich häufig als Gallerten ab, besonders gilt dies für das charakteristische Sulfat.

Cu = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Das salzsaure Salz ist ein gallertartiger Niederschlag. — Cu.HCl.$HgCl_2$ + $2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $(Cu.HCl)_2.PtCl_4$ + $5H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — $Cu_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Gallerte, die zu einer gelben, hornartigen Masse austrocknet. Leicht löslich in starkem Alkohol; beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft scheidet sich das Salz in blätterig-krystallinischen, dann in gallertigen Massen ab. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4$.CNSH + $2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag.

11. **Cusconidin.** *Vorkommen.* In der Cuscorinde (HESSE, *B.* 10, 2162; *A.* 200, 303). — Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Cusconinsulfates und wird daraus durch NH_3 gefällt (HESSE, *A.* 185, 301). — Blassgelbe, amorphe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph.

12. **Cincholin.** *Vorkommen.* Begleitet das Chinin (HESSE, *B.* 15, 858). — Blaſsgelbes Oel. Reagirt stark basisch. Leichter als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Geschmacklos. — Das Oxalat ist in Wasser sehr schwer löslich.

13. **Cuscamin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Pelletierana (HESSE, *A.* 200, 304). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Aricins, entfernt das Aricin durch Essigsäure und fällt dann mit sehr wenig Salpetersäure, in der Kälte. Der nach 24 Stunden gesammelte Niederschlag wird mit Natron zerlegt, die freien Alkaloïde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Cuscamin, während Cuscamidin gelöst bleibt. — Platte Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 218°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, mässig in kaltem Alkohol. Das salzsaure Salz ist eine Gallerte, das Sulfat und Oxalat krystallisiren.

14. **Cuscamidin.** *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Cuscamin (HESSE). — Gleicht sehr dem Cusconidin. Ist vielleicht ein Umwandlungsprodukt des Cuscamins.

15. **Chinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (HESSE, *A.* 207, 288). *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona succirubra (HESSE, *A.* 166, 266) von Britisch-Indien und Java; in der Rinde von C. officinalis, C. Calisaya u. s. w.; besonders reich ist die Rinde von C. Calisaya var. Ledgeriana (HESSE); in vielen südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 10, 2157). In der Chinarinde von Sikkhim (DE VRIJ, *J.* 1874, 874). — *Darstellung.* Die aus den Rinden ausgezogenen Basen werden an H_2SO_4 gebunden, die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Seignettesalz gefällt und das Filtrat davon mit Natron. Dem Niederschlage der freien Basen wird durch Aether das Chinamin entzogen (HESSE, *A.* 166, 266). Man reinigt es durch Lösen in absolutem Aether, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Binden an Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 197, 50). — Oder man löst die Basen in Essigsäure und versetzt die neutralisirte, warme Lösung mit Rhodankaliumlösung, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Die filtrirte Lösung wird dann mit Natron gefällt und der Niederschlag in der kleinsten Menge Alkohol (von 80%) kochend gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Lange Prismen (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 172° (H.). Löst sich bei 16° in 1516 Thln. Wasser; bei 20° in 105 Thln. Alkohol (von 80%); bei 20° in 32 Thln., bei 15° in 55 Thln. (H.) und bei 16° in 48,5 Thln. reinen Aethers (O.). Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und in siedendem Aether, leicht in kochendem Benzol und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +104,5°$ (H.); für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +93,5°$ (H.; O.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Wird von Oxydationsmitteln lebhaft angegriffen. Das salzsaure Salz giebt mit $AuCl_3$ einen gelblichweiſsen, amorphen Niederschlag, der sich bald purpurroth färbt und Gold abscheidet; gleichzeitig färbt sich die Lösung roth. Wird von $PtCl_4$ nur in ganz conc. Lösung gefällt; der Niederschlag zersetzt sich leicht. Beim Kochen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein amorphes Additionsprodukt, das bei anhaltendem Behandeln mit kochendem Wasser jodwasserstoffsaures Chinamin abspaltet. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acetylapochinamin. Wandelt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in Chinamidin um; erhitzt man das trockne Sulfat auf 100°, so entsteht Chinamicin und bei 120—130° Protochinamicin. Beim Kochen mit conc. Salzsäure wird Apochinamin gebildet und beim Erhitzen mit höchst conc. Salzsäure auf 140° eine kautschukähnliche, unlösliche Masse, aber kein CH_3Cl. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Reaktion auf Chinamin. Man schreibt mit einer viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Chinaminlösung auf Papier und setzt dieses den Dämpfen von ClO_2 aus. Die Schriftzüge färben sich olivenfarbig und beim Aussetzen an die Luft azur- bis schwarzblau; auf Zusatz von Wasser werden sie rosaroth (OUDEMANS).

Salze: HESSE, *A.* 207, 290. — $C_{19}H_{24}N_2O_2$.HCl + H_2O. Derbe Prismen, ziemlich leicht

löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (H.). Blassgelber Niederschlag. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser, aber nach dem Trocknen nur sehr schwer. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HClO_3$. Rhombische Krystalle. Löst sich bei 16° in 137 Thln. Wasser, viel leichter in Alkohol (O.). — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$ Prismen. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HJ$. Krystalle. Löst sich bei 16° in 71 Thln. Wasser (O.); bei 15° in 79 Thln. (H., *A.* 199, 335). — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HNO_3$. Monokline Krystalle; löst sich bei 15° in 16,53 Thln. Wasser (O.). — Das Oxalat krystallisirt nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich (OUDEMANS, *A.* 209, 42).

Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Chinamin mit Salzsäure in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit (4 Mol.) Salzsäure (von 13%), Essigsäure oder mit Weinsäure auf 130°; bei längerem Kochen von Chinamin mit 1 proc. Schwefelsäure (HESSE, *A.* 207, 299). — *Darstellung.* Man erhitzt zwei Stunden lang 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130°. Die noch warme Lösung fällt man mit NaCl, zerlegt den Niederschlag mit Natron und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Warzen. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt stark basisch und wird aus saurer Lösung nur durch Natron völlig ausgefällt, nicht aber durch NH_3 oder Soda. Schwach rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = + 4,5°$. Die salzsaure Lösung giebt mit $AuCl_3$ eine eben solche purpurrothe Fällung wie Chinamin, wird aber von conc. Salzsäure nicht in Apochinamin umgewandelt. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$. Derbe Prismen. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Rhombische Blättchen, aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist.

Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinamin mit verdünnten Mineralsäuren oder mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure) auf 130° (HESSE, *A.* 207, 303). — *Darstellung.* Man löst gleiche Moleküle Chinamin und H_2SO_4 in Alkohol, verdunstet bei 60—80° und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 100°. Wird durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit $NaHCO_3$ von etwas beigemengtem Chinamidin befreit. — Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ amorph ab. Wird durch Fällung in Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden und dann bei 109° schmelzen. Die amorphe Base schmilzt um einige Grade niedriger. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = + 38,1°$. Kräftige Base. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag.

Protochinamicin $C_{17}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von festem Chinaminsulfat $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 120—130° entsteht in Wasser unlösliches Protochinamicinsulfat (HESSE, *A.* 207, 305). Das Salz wird durch Baryumacetat zerlegt. — Die freie Base wird in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt. — $(C_{17}H_{20}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Brauner, flockiger Niederschlag.

Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Bei drei Minuten langem Kochen von 1 Thl. Chinamin oder Chinamicin mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) oder mit 10 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. H_2O) (HESSE, *A.* 207, 294). — Blättchen oder flache, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und ist inaktiv; die salzsaure Lösung ist linksdrehend. Wird aus den Lösungen durch Alkalien in Flocken gefällt, welche bald krystallinisch werden. Schwache Base; die Salze reagiren sauer. — $Ap = C_{19}H_{22}N_2O$. — $Ap.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in Körnern ab. — $(Ap.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. — $Ap.HNO_3$. Derbe Krystallkörner, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen oder Körner, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + xH_2O$. Sternförmig gruppirte Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Acetapochinamin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Apochinamin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Wird aus sauren Lösungen durch Alkalien harzig gefällt. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag.

16. **Cinchamidin** $C_{20}H_{26}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Homocinchonidinsulfates (HESSE, *B.* 14, 1683; vrgl. FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 1270; 15, 520). — Die Lauge wird mit NH_3 gefällt, die Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann in überschüssiger Salzsäure gelöst und fraktionnirt

mit Dinatriumtartrat gefällt. Die letzten Niederschläge halten das Cinchamidin, das man in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ behandelt, um eine Beimengung zu zerstören (HESSE). — Blättchen oder platte Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 und t = 15° ist $[\alpha]_D$ = —98,4°. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 nicht die Chininreaktion. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 Cinchoninsäure. — Salze: HESSE. — $C_{20}H_{26}N_2O.HCl + 2H_2O$. Derbe, rhombische Prismen. — $(C_{20}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{20}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Glänzende, orangefarbene Blättchen. — Tartrat $C_{20}H_{26}N_2O.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

17. **Cinchotin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In den Chinarinden; begleitet das Cinchoninsulfat (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 248; BÖHRINGER, FORST, *B.* 14, 1266; vrgl. *B.* 15, 520; vrgl. HESSE, *A.* 166, 256). — *Darstellung.* Man behandelt eine verd. Lösung von rohem Cinchoninsulfat, in der Kälte, mit Chamäleonlösung. Hierbei wird das Cinchonin oxydirt, während das Cinchotin unverändert bleibt. Zur Trennung des Cinchotins vom Cinchonidin eignen sich die Sulfate (B., F.). Vom Cinchonin trennt man es durch Darstellung des Disulfates; Cinchonindisulfat ist in Alkohol weniger löslich als Cinchotinsulfat (B., F., *B.* 15, 520). — Feine Prismen und Schüppchen. Schmelzp.: 268° (W., C.); cor. 277,3° (SKRAUP, *A.* 197, 369). Löst sich bei 16° in 1360 Thln. Wasser; bei 20° in 534 Thln. Aether (HESSE); 1 l Alkohol (von 90%) löst bei 15° 7,25 g (W., C.). Rechtsdrehend. Wird, in der Kälte, von $KMnO_4$ nur sehr langsam angegriffen. Giebt mit Chromsäuregemisch Cinchoninsäure.

Salze: FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436, 1266. — Ci = $C_{19}H_{24}N_2O$. — $Ci.HCl + 2H_2O$. Feine Nädelchen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Thln. Wasser. — Ci.2HCl. Krystalle. Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. — $Ci.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner (SKRAUP). — $Ci.HBr + 2H_2O$. — Ci.2HBr. Nadelförmige Prismen. — $Ci.HJ + H_2O$. Nadeln. — $Ci.HNO_3 + H_2O$. Scheidet sich als Oel ab, das allmählich zu Krystalltafeln erstarrt. — $Ci_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Tafelförmige, hexagonale Prismen (aus Alkohol). 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 13° in 30,5 Thln. Wasser. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ (F., B.). Krystalldrusen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 86 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadelförmige Prismen, in Wasser leicht löslich. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 56,8 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 78 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O.CNSH$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in conc. Rhodankaliumlösung. — Benzoat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J$. Krystalle. Wird von kalter Kalilauge nicht zerlegt (F., B.).

18. **Hydrocinchonin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In der China cuprea (HESSE, *B.* 15, 855). — Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver.

19. **Conchinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinamin in den Rinden von Cinchona succirubra und C. rosulenta (HESSE, *A.* 209, 62; OUDEMANS, *A.* 209, 38). — *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Chinamins wird verdampft, der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht und die erkaltete und filtrirte Ligroïnlösung mit verd. Essigsäure behandelt. Die saure Lösung übersättigt man mit verd. Natronlauge, löst den mit lauwarmem Wasser gewaschenen Niederschlag in heißem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salpetersäure (gleiche Volume Säure und Wasser). Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Conchinaminnitrat krystallisirt man aus kochendem Wasser um, löst es in heißem Alkohol (von 60%) und fällt mit NH_3 (HESSE). Nach OUDEMANS bindet man das Gemenge von Chinamin und Conchinamin an Oxalsäure. Das Conchinaminsalz ist bedeutend schwerer löslich als das Chinaminsalz. — Trikline Krystalle (aus Weingeist von 80%). Schmelzp.: 121° (H.), 123° (O.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in starkem Weingeist und $CHCl_3$. 100 Thle. Weingeist (von 91%) lösen bei 19° 13,5 Thle.; 100 Thle. (von 41%) lösen bei 18° 0,38 Thle. (O.). 100 Thle. Aether lösen bei 15° 13,5 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° 24,4 Thle.; 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 6,05 Thle. Conchinamin (O.). Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% bei 15° und p = 2 ist $[\alpha]_D$ = +204,6° (H.). Das Drehungsvermögen schwankt je nach dem angewandten Lösungsmittel von 178—205° (O.). Verhält sich gegen $PtCl_4$, $AuCl_3$, Salpeterschwefelsäure wie Chinamin.

Salze: HESSE; OUDEMANS. — Co = $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Co.HCl. Oktaëdrische Krystalle; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). Ist amorph (O.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Salz-

säure (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — $Co.HClO_3$. Monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 104 Thln. Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol (O.). — $Co.HClO_4$. Lange, monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 396 Thln. Wasser (O.). — Co.HBr. Monokline Krystalle. Löslich bei 16° in 25,8 Thln. Wasser (O.). — Co.HJ. Blättchen. Löst sich bei 16° in 106 Thln. Wasser, viel leichter in heißem Wasser und Weingeist. — $Co.HNO_3$. Rhombische Krystalle. Löslich bei 15° in 76,1 Thln. und bei 100° in 8,1 Thln. Wasser (O.). Etwas leichter löslich in Alkohol. — $(Co)_2.H_2SO_4$. Sehr lange Prismen (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formiat $Co.CH_2O_2$. Monokline Krystalle; löslich bei 15° in 10,77 Thln. Wasser (O.). — Acetat $Co.C_2H_4O_2$. Große, tetragonale Krystalle. Löst sich bei 13,5° in 10,11 Thln. Wasser; viel leichter in Alkohol (O.). — Oxalat $(Co)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 82,33 Thln. Wasser von 17° (O.); viel leichter löslich in Weingeist. Schmilzt bei 105° und verwandelt sich zunächst in Chinamicinoxalat und dann in Apochinaminsalz (H.). — Das Dioxalat ist amorph. — Das Tartrat ist amorph und in kaltem Wasser sehr löslich (O.). — Chinasaures Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

20. **Hydrochinin** $C_{20}H_{26}N_2O_2 + xH_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (Hesse, *B.* 15, 856). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in Flocken gefällt, die bald krystallinisch erstarren. Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol und Aether amorph aus. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung schwer angegriffen. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher, gelber Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. In einer wässrigen Lösung mit 4 Mol. HCl ist für t = 15° und p = 4 (wasserfreies Salz) $[\alpha]_D = -222,5°$. — Tartrat $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als neutrales Chinintartrat.

21. **Dicinchonin** $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin, in der Rinde von Cinchona rosulenta (Hesse, *B.* 10, 2156). — Amorph. Stark rechtsdrehend. Die Salze sind amorph.

22. **Diconchinin** $C_{40}H_{46}N_4O_3$. *Vorkommen.* Findet sich in fast allen Rinden und ist der wesentliche Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins. Das „amorphe Alkaloïd" aus den Chinarinden ist hauptsächlich Diconchinin (Hesse, *B.* 10, 2155). — Amorph. Rechtsdrehend. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Chinin. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht in Chinicin um. Bildet amorphe Salze.

23. **Javanin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Calisaya var. javanica (Hesse, *B.* 10, 2162). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Aether, krystallisirt aber nicht beim Verdampfen desselben. Löst sich in verd. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das neutrale Oxalat krystallisirt in Blättchen.

24. **Paricin** $C_{16}H_{18}N_2O + {}^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* Neben Chinin, Cinchonin, Chinamin u. s. w. in der Rinde von Cinchona succirubra von Darjeeling (Hesse, *A.* 166, 263; *J.* 1879, 793; vrgl. Winkler, *Berz. Jahresb.* 27, 338; *J.* 1852, 536). — *Darstellung.* Die aus der Rinde dargestellten Basen werden in verd. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fällt Paricin aus, das man mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Dadurch bleibt Paricinsulfat ungelöst; man zerlegt es mit Soda, löst die freie Base in Aether und fällt durch wenig Ligroïn Unreinigkeiten und dann durch mehr Ligroïn das Paricin aus (Hesse, *J.* 1879, 793). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 130° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist inaktiv. — $(C_{16}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (H.).

17. Alkaloïde der **Coca**-Blätter (Erythroxylon Coca *Lam.*) (Niemann, *J.* 1860, 365; W. Lossen, *A.* 133, 351): 1. **Cocaïn** $C_{17}H_{21}NO_4$. *Darstellung.* Die Cocablätter werden mit Wasser bei 60—80° ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch Glaubersalz vom Blei befreit. Man giebt dann Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether aus, welcher das Cocaïn aufnimmt. Man bindet dasselbe an Salzsäure, reinigt das salzsaure Salz durch Dialyse und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um (Lossen). — Monokline, vier- bis sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Löslich bei 12° in 704 Thln. Wasser (L.); leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure, Ecgonin und Holzgeist. $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_3.OH$.

Salze: Lossen. Co = $C_{17}H_{21}NO_4$. — Co.HCl. Kurze Prismen (aus Alkohol). — $(Co.HCl)_2$.

$PtCl_4$. Flockiger, weifsgelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in mikroskopischen Blättchen. — $Co.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; scheidet leicht metallisches Gold ab. — Dioxalat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle.

Ecgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt Cocaïn mit concentrirter Salzsäure auf 100°, im Rohr (LOSSEN). — Monokline Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol auf 200° entsteht jodwasserstoffsaures Ecgonin, aber kein Methylderivat. — Das salzsaure Salz ist in Alkohol kaum löslich. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in langen, orangerothen Spiefsen abgeschieden.

2. **Hygrin.** *Vorkommen.* Findet sich, neben Cocaïn, in den Cocablättern (LOSSEN, *A.* 121, 374; 133, 352). — Flüssig; mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt stark alkalisch.

18. Colchicin $C_{17}H_{19}NO_5$. *Vorkommen.* In den Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) (GEIGER, *A.* 7, 274). — *Darstellung.* Man erschöpft die Samen mit Alkohol von 90%, verdampft den Auszug zum Syrup, giebt die 20fache Menge Wasser hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch Natriumphosphat vom Blei befreit und dann mit Gerbsäurelösung partiell gefällt, wobei die ersten und letzten Niederschläge beseitigt werden. Die mittleren Fällungen werden mit PbO eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Mit dem gewonnenen Colchinin wiederholt man die partiellen Fällungen durch Gerbäsure (HÜBLER, *J.* 1864, 450). — Schwefelgelbe, amorphe Masse. Schmelzp.: 140° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt intensiv bitter. Sehr giftig (SCHROFF, *J.* 1856, 550). Reagirt neutral; wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Conc. Schwefelsäure färbt sich, in Berührung mit Colchicin, dunkelgrün, dann gelb; fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Lösung dunkelblau, violett, braun und zuletzt wieder gelb. Wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure um in

Colchiceïn $C_{17}H_{19}NO_5$ (OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (O.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Reagirt sauer; zerlegt kohlensaure Salze und verbindet sich mit Basen. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. — $Ba(C_{17}H_{18}NO_5)_2$. Amorph (H.). — Die Kupferverbindung ist krystallisirbar.

Eigenschaften und Nachweis des Colchicins: DANNENBERG, *Fr.* 18, 129.

19. Conessin (WRIGHTIN) $C_{26}H_{42}N_2O$ (?). *Vorkommen.* In den Samen der Rinde („Conessi-Rinde") von Wrightia antidysenterica *R. Br.* (Indien, Ceylon) (STENHOUSE, *J.* 1864, 456; HAINES, *J.* 1865, 460). Wird den Samen durch Alkohol entzogen. — Amorphes Pulver, unlöslich in Aether und CS_2, löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Die Salze sind amorph.

20. Coniin $C_8H_{17}N = C_3H_7.CH\left\langle{C_2H_4 \atop C_2H_4}\right\rangle NH$ (?). *Vorkommen.* In allen Theilen von Conium maculatum (Schierling), besonders in den Samen (GEIGER, *Berz. Jahresb.* 12, 220), neben homologen Basen $C_7H_{15}N$ und besonders $C_8H_{19}N$ (KEKULÉ, PLANTA, *A.* 89, 153). — *Darstellung.* Man zieht Schierlingssamen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, verdunstet den Auszug im Vacuum zum Syrup und behandelt diesen mit Magnesia und Aether (SCHORM, *B.* 14, 1766). Die ätherische Lösung, über K_2CO_3 entwässert, liefert bei der Destillation erst Coniin, dann Conhydrin (WERTHEIM, *A.* 100, 328). — Höchst durchdringend, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163,5° bei 739 mm (WERTHEIM, *A.* 123, 157). Siedep.: 170°; spec. Gew. = 0,846 bei 12,5° (PETIT, *B.* 10, 896). Siedep.: 168—169°; spec. Gew. = 0,886 (SCHORM). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 10,63°$ (PETIT). Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (GEIGER), die Lösung trübt sich beim Erhitzen. Löslich in 90 Thln. Wasser und nimmt selbst bis zu 25% Wasser auf (SCHORM). Leicht löslich in Aether, in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, wenig in CS_2 (BLYTH, *A.* 70, 77). Feuchtes Coniin reagirt stark alkalisch. Leicht flüchtig. Sehr giftig (vrgl. CHRISTISON, *A.* 17, 348; 19, 58). Oxydirt sich sehr leicht; verharzt an der Luft; bei der Oxydation mit HNO_3, CrO_3 oder Bromwasser entsteht Normalbuttersäure (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 217; vrgl. BLYTH). Auch eine Monocarbopyridinsäure scheint aus Coniin gebildet zu werden (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2316). Verbindet sich direkt mit N_2O_3 zu einem Körper, der durch Wasser in Salpetersäure und Azoconhydrin zerlegt wird. Gegen Alkyljodide und Aldehyde verhält sich Coniin wie eine Imidbase. — $C_8H_{17}N.HCl$. Rhombische Krystalle (PETERS, *A.* 100, 335; ZEPHAROWICH, *J.* 1863, 434). Sehr leicht löslich in Alkohol (HOFMANN, *B.* 14, 707). Löslich in 2 Thln. Wasser (PETIT, *J.* 1878, 898). — $C_8H_{17}N.2HgCl_2$. Hellcitronengelber Niederschlag, der an der Luft fest wird. Unlöslich in Wasser (BLYTH). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 42, 314),

leicht in siedendem Alkohol (BLYTH). — $C_8H_{17}N.HBr$. Rhombische Krystalle (SCHORM). Schmelzp.: 100° (MOURRUT, *J.* 1876, 803). Löslich in 3 Thln. Alkohol (PETIT). — $C_8H_{17}N.HJ$. Große, flache, monokline Säulen (SCHORM). — $C_8H_{17}N.HJ.J_3$. Große Oktaëder; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (BAUER, *J.* 1874, 860). — Oxalat $(C_8H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Warzen (SCHORM). — Ditartrat $C_8H_{17}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Große, rhombische Krystalle (SCHORM).

Methylconiin $C_9H_{19}N = C_8H_{16}(CH_3)N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Methyläthylconiin (KEKULÉ, PLANTA, *A.* 89, 143). $C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH = C_8H_{16}(CH_3)N + C_2H_4 + H_2O$. Findet sich zuweilen im käuflichen Coniin (K., P.). — Flüssig; riecht wie Coniin. Wenig löslich in Wasser, in kaltem mehr als in warmem.

Dimethylconiin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus Coniin und überschüssigem Methyljodid (HOFMANN, *B.* 14, 708). — Die freie Base, durch Behandeln des jodwasserstoffsauren Salzes mit Natron oder Ag_2O abgeschieden, ist flüssig und siedet bei 182°. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln; schmilzt bei 100° zu einer tieforangerothen Flüssigkeit. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Krystalle.

Trimethylconyliumjodid $C_{11}H_{24}NJ = C_8H_{15}N(CH_3)_3J$. *Darstellung.* Aus Dimethylconiin und CH_3J (HOFMANN). — Die freie Base, aus dem Jodür mit Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Dimethylconiin, Trimethylamin, Conylen C_8H_{14} und Holzgeist. — $(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Weingeist. — $C_{11}H_{24}NJ$. Aeußerst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Aethylconiin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{16}(C_2H_5)N$. *Bildung.* Das Jodid $C_8H_{17}N.C_2H_5J$ entsteht leicht beim Erhitzen von Coniin mit C_2H_5J auf 160° (PLANTA, KEKULÉ). — Das freie Aethylconiin, aus dem Jodür mit Kalilauge abgeschieden, ist flüssig, in Wasser wenig löslich (in kaltem mehr als in warmem). — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als gelbes Krystallpulver gefällt.

Methyläthylconiin $C_{11}H_{25}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH$. *Bildung.* Das Jodid entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Methylconiin (PLANTA, KEKULÉ). Es krystallisirt unverändert aus Kalilauge. Beim Behandeln mit Silberoxyd liefert es das freie Methyläthylconiin. — Die freie Base reagirt stark alkalisch und schmeckt äußerst bitter. Zerfällt bei der Destillation in Methylconiin, Aethylen und Wasser. Giebt beim Erhitzen mit C_2H_5J wieder das Jodid $C_{11}H_{24}NJ$. — $C_{11}H_{24}NCl + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung in kochendem Wasser scheiden sich beim Stehen große Krystalle der Verbindung $C_{11}H_{24}NCl + 2^1/_2HgCl_2$ aus. — $(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Oktaëder; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{11}H_{24}NCl.AuCl_3$. Schwefelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{11}H_{24}NJ$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Kalilauge.

Diäthylconiin $C_{12}H_{27}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)_2N.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht aus Aethylconiin und C_2H_5J (PLANTA, KEKULÉ). — $(C_{12}H_{26}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — Das Jodür bildet kleine Krystalle; es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

Aethoxylconiin (Conyläthylalkin) $C_{10}H_{21}NO = OH.CH_2.CH_2.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2(OH)$ und Coniin (LADENBURG, *B.* 14, 2409). — Flüssig. Siedep.: 240—242°.

Coniin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 6, 143). Coniin verbindet sich mit den Fettsäurealdehyden nach dem Schema: $2C_8H_{16}.NH + C_nH_mO = C_nH_m(C_8H_{16}N)_2 + H_2O$. Die Verbindungen sind indifferent oder sehr schwach basisch. Gleichzeitig werden Condensationsprodukte gebildet; mit Acetaldehyd entsteht viel Aldehydharz.

Nitrosoconiin (Azoconhydrin) $C_8H_{16}N_2O = C_8H_{16}.N(NO)$. *Bildung.* Coniin absorbirt salpetrige Säure unter Bildung einer sehr unbeständigen Verbindung $C_8H_{17}N.N_2O_3$, welche durch Wasser sofort zerlegt wird in salpetrige Säure (?) und Azoconhydrin (WERTHEIM, *A.* 123, 157; 130, 269). $C_8H_{17}N.N_2O_3 = C_8H_{16}N_2O + HNO_2$. — Hellweingelbes, aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Destillirt bei 150—160°. Giftig. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Azoconhydrin geleitet, regenerirt Coniin. $C_8H_{16}N_2O + HCl = C_8H_{17}N + NOCl$. Auch beim Erhitzen mit Natrium wird Coniin gebildet. Beim Behandeln einer alkoholischen Azoconhydrinlösung mit Zink und Salzsäure entstehen Coniin und NH_3. $C_8H_{16}N_2O + 6H = C_8H_{17}N + NH_3 + H_2O$. Wird von P_2O_5 in Wasser, Stickstoff und Conylen C_8H_{14} gespalten.

Conhydrin $C_8H_{19}NO$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge im Schierlingsamen (WERTHEIM, *A.* 100, 329). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 120,6°. Siedep.: 224,5° bei 719,8 mm (WERTHEIM, *J.* 1863, 435). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht zersetzt; verbindet sich nicht mit salpetriger Säure. Wird von P_2O_5 oder Natrium in Wasser und Coniin zerlegt. Das salzsaure Salz ist amorph.

— Das Sulfat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, flache Prismen. — $(C_8H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hyacinthrothe, rhombische Krystalle.

Aethylconhydrin $C_{10}H_{21}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Conhydrin verbindet sich lebhaft mit Aethyljodid zu $C_8H_{17}NO.C_2H_5J$ (WERTHEIM, *J.* 1863, 435). Das aus dieser Verbindung durch Kali abgeschiedene Aethylconhydrin ist ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, das unzersetzt destillirt und sich in Aether leichter als Conhydrin löst. — $C_{10}H_{21}NO.HJ$. Krystallmasse, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylconhydrin. Das Jodür $C_8H_{16}(C_2H_5)_2NO.J$ entsteht leicht aus Aethylconhydrin und C_2H_5J (WERTHEIM). Dasselbe bildet kleine, diamantglänzende Krystalle. Es wird durch Kalilauge aus der wässrigen Lösung gefällt. Mit Silberoxyd liefert es die stark kaustiche freie Base. — Das Platinsalz ist ein hellweingelber Niederschlag, der aus heifsem Wasser in orangerothen Krystallen anschiefst.

Paraconiin $C_8H_{15}.N$ (SCHIFF, *A.* 157, 352; 166, 88). *Bildung.* Beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Ammoniak. $2C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{15}N + 2H_2O$ (SCHIFF). Aus Butylidenchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Butylidenbromid (aus Butyraldehyd und PCl_3Br_2 bereitet) und 4 Vol. starken, alkoholischen Ammoniaks auf 200° (MICHAEL, *B.* 14, 2105). — Bernsteingelbe Flüssigkeit. Riecht wie Coniin. Siedep.: 168—170° (cor.); spec. Gew. = 0,913 bei 0°; = 0,899 bei 15°; = 0,842 bei 90°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Inaktiv. Ebenso giftig wie Coniin. Die Salze krystallisiren schwer. Verhält sich gegen Aldehyde und Alkyljodide wie eine Nitrilbase; die Verbindung mit C_2H_5J wird durch Ag_2O, aber nicht durch Kali zerlegt. Paraconiin wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; Zinn und Salzsäure wirken langsam ein und erzeugen eine sekundäre Base (MICHAEL). — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe Krystalle. Löslich in viel Wasser; die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Unlöslich in Aetheralkohol.

Paradiconiin $C_{16}H_{27}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Paraconiin, bei mehrmonatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. Butyraldehyd und 5—6 Vol. alkoholischen Ammoniaks bei 25—55° (SCHIFF, *A.* 166, 99). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 0,915 bei 15°. Etwas löslich in Wasser, in kaltem mehr als in warmem. Riecht schwächer als Paraconiin. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind amorph. Das Platindoppelsalz ist amorph und löslich in Aetheralkohol. Wirkt auf Aldehyde nicht ein. Giebt mit C_2H_5J das Jodür einer Ammoniumbase.

Methylparaconiin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butylidenchlorid $C_3H_7.CHCl_2$ mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — Identisch mit dem natürlich vorkommenden Methylconiin (?).

21. Corydalin $C_{18}H_{19}NO_4$. *Vorkommen.* In den Wurzelknollen von Bulbocapnus cavus *Bernh.* (Corydalis tuberosa *D. C.*) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 7, 220; RUICKHOLDT, *A.* 64, 369; J. MÜLLER, *J.* 1859; 570; H. WICKE, *A.* 137, 274). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Wurzel wird wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 50° ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2SO_4 entbleibt. Man fällt nun mit phosphorwolframsaurem Natrium, verdampft den Niederschlag mit Wasser und Kreide zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das freie Corydalin wird wiederholt aus Aetheralkohol umkrystallisirt (WICKE). — Kurze Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 130° (WICKE). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w., ziemlich schwer in Alkohol. Wird aus den Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Natronlauge. — Nitrilbase.

Salze: WICKE. — $C_{18}H_{19}NO_4.HCl + 5H_2O$. Nadeln. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in verdünnter Salzsäure in kleinen, wasserfreien Nadeln ab, die sich schwerer in Wasser lösen als das wasserhaltige Salz. — $(C_{18}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_4.H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen; wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylcorydalin. Das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ entsteht leicht aus Corydalin und C_2H_5J (WICKE). Es bildet Krystalle, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Natron unverändert gefällt. Mit Ag_2O liefert es das stark alkalische Aethylcorydalin, das mit Aethyljodid wieder das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ regenerirt.

22. Crossopterin. *Vorkommen.* In der Rinde von Crossopterix Kotschyana *Fenzl.* (Abessinien). — Amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Platin- und Golddoppelsalz sind amorphe, gelbe Niederschläge.

23. Curarin $C_{18}H_{35}N$ (SACHS, *A.* 191, 254). *Vorkommen.* An Schwefelsäure gebunden im Curare (dem Pfeilgift der Indianer), welches durch Auskochen einer Strychnosart mit Wasser bereitet wird (vrgl. PREYER, *Z.* 1865, 381). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug des Curare wird mit nicht überschüssigem Kaliumquecksilberjodid gefält und der Niederschlag, unter Wasser, bei 60° mit H_2S zerlegt. — Färbt sich mit Vitriolöl roth. — Wirkt, in Wunden eingeführt, stark giftig. — $(C_{18}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweißer Niederschlag. Zersetzt sich sehr bald unter Violettfärbung. — Pikrat $C_{18}H_{35}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag.

24. Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O$. *Vorkommen.* In den Samen von Cytisus Laburnum *L.* (HUSEMANN, *Z.* 1869, 677). — *Darstellung.* Die Samen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt macerirt, die Lösung mit Kalk nahezu neutralisirt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit; dann mit Soda neutralisirt und concentrirt. Man fällt nun mit Gerbsäure, zerlegt den Niederschlag durch Bleiglätte, verdunstet zur Trockne und zieht das freie Alkaloïd durch Alkohol (von 85 %) aus. Die alkoholische Lösung wird zum Syrup verdampft, dieser mit HNO_3 stark angesäuert und mit 6—8 Vol. absoluten Alkohols aufgekocht. Es scheidet sich Cytisinnitrat aus, das man durch Kochen mit möglichst conc. Kalilauge zerlegt. — Strahlig-krystallinische Masse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 154,5 (cor.) Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in dünnen Nadeln und Blättchen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2. Sehr starke Base; treibt das Ammoniak, schon in der Kälte, aus seinen Salzen aus. Giftig. Bromwasser erzeugt, selbst bei großer Verdünnung, einen orangegelben Niederschlag. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich und zerfließlich. — $C_{20}H_{27}N_3O.3HCl$ (bei 120°). — $C_{20}H_{27}N_3O.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Säuren. — $(C_{20}H_{27}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. — Mit überschüssigem Platinchlorid entsteht die in gelben Warzen krystallisirende, löslichere Verbindung $C_{20}H_{27}N_3O.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{20}H_{27}N_3O.2HCl.2AuCl_3$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in feine Nadeln umwandelt. — $C_{20}H_{27}N_3O.(HNO_3)_2 + 2H_2O$. Dicke, monokline Prismen (CALDERON, *J.* 1880, 370). Löslich in weniger als dem gleichen Gewicht siedenden Wassers; viel weniger in kaltem.

25. Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria.**

1. **Delphinin** $C_{22}H_{35}NO_6$. *Vorkommen.* In den Samen von Delphinium Staphisagria (LASSAIGNE, FENEULLE, *Berz. Jahresb.* 1, 97; 4, 191; COUERBE, *A.* 9, 101; J. ERDMANN, *J.* 1864, 450; MARQUIS, *J.* 1877, 894). — *Darstellung.* Man behandelt 1—2 kg der (grauen oder kastanienbraunen) Samen (die schwärzlichen sind sehr arm an Delphinin, COUERBE) mit 4—8 Thln. Alkohol (von 90 %), dem 5—10 g Weinsäure zugesetzt sind, destillirt den Alkohol im Vacuum ab, schüttelt den Rückstand mit Ligroïn, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Der Aether entzieht dem Niederschlag Delphinin, Delphinoïdin und Delphisin. Durch $CHCl_3$ wird dann Staphisagrin aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt zunächst Delphinin (MARQUIS). — Rhombische Krystalle. Löslich bei 20° in 50000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol (von 98 %), 11,1 Thln. Aether und 15,8 Thln. $CHCl_3$ (M.). Inaktiv. Reagirt schwach alkalisch. Verreibt man eine kleine Menge Delphinin mit 1—2 Vol. Aepfelsäure und giebt etwas Vitriolöl hinzu, so wird die Masse orangefarben, nach einigen Stunden dunkelrosenroth und schließlich schmutzig kobaltblau (TATTERSALL, *J.* 1880, 955).

Salze: MARQUIS. — ERDMANN hatte dem Delphinin die Formel $C_{24}H_{35}NO_2$ gegeben. — $C_{22}H_{35}NO_6.2HCl$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HJ.HgJ_2$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.2HNO_3$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.H_2SO_4$.

2. **Delphinoïdin** $C_{42}H_{68}N_2O_7$. *Darstellung.* Scheidet sich aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Delphinins aus (MARQUIS). — In jedem Verhältniss löslich in Alkohol; löslich in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers; leicht löslich in $CHCl_3$. Inaktiv. Versetzt man es mit 1 Tropfen concentrirter Zuckerlösung und giebt dann 1 Tropfen Vitriolöl hinzu, so entsteht ein gelbbrauner Fleck, der auf Zusatz einer Spur Wasser grün wird (R. SCHNEIDER, *Fr.* 12, 219). Mit Schwefelsäure und Bromwasser entsteht eine violette Färbung (M.). — Reaktion auf Delphinin (Delphinoïdin ?): TATTERSALL, *Fr.* 20, 118.

Salze: MARQUIS. De $= C_{42}H_{68}N_2O_7$. — De.2HCl. — De.2HCl.2AuCl$_3$. — De.2HNO$_3$. — De.H$_2$SO$_4$. — Acetat $C_{42}H_{68}N_2O_7.2C_2H_4O_2$.

3. **Delphisin** $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?). Krystalle. Zeigt dieselben Farbenreaktionen wie das Delphinoïdin und hat auch annährend dieselbe Löslichkeit in Alkohol und $CHCl_3$.

4. **Staphisagrin** $C_{22}H_{33}NO_5$. Unterscheidet sich von den übrigen Alkaloïden in den Delphiniumsamen durch seine geringe Löslichkeit in Aether (COUERBE; ERDMANN; MARQUIS). — Amorph; löslich in 200 Thln. Wasser und 855 Thln. Aether (M.); in

jedem Verhältniss löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Inaktiv. Färbt sich mit Schwefelsäure und Bromwasser vorübergehend schwach röthlich.

Salze MARQUIS. $St = C_{22}H_{33}NO_5$. — St.HCl. — $St.HCl.AuCl_3$. — $St.HgJ_2$ (?). — $St.HNO_3$. — $St_2.H_2SO_4$. — Acetat $C_{22}H_{33}NO_5.C_2H_4O_2$.

26. Alkaloïde der **Dita**-Rinde. Die Dita-Rinde stammt von der auf den Philippinen wachsenden Apocinee Echites scholaris *L.* (Alstonia scholaris *Brown*) und wird als Fiebermittel benutzt (JOBST, HESSE, *A.* 178, 49; HESSE, *A.* 203, 144).

1. **Ditamin** $C_{16}H_{19}NO_2$. *Darstellung.* Die durch Ligroïn entfettete Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Ditamin durch verdünnte Essigsäure. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch NH_3 in Flocken gefällt. — $(C_{16}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

2. **Echitamin** (Ditaïn) $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ (HESSE; HARNACK, *B.* 11, 2004). *Darstellung.* Die alkalisch gemachte Lösung des Ditarindenextraktes, aus welcher durch Aether das Ditamin extrahirt worden ist, wird mit festem Kali versetzt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig conc. Salzsäure versetzt. Es scheidet sich salzsaures Echitamin aus, das man aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit conc. Kalilauge zerlegt (HESSE). — Dicke, glasglänzende Prismen (aus absolutem Alkohol oder wässrigem Aceton). Verliert im Exsiccator $1H_2O$ und bei 80° noch $2H_2O$. Verliert bei 105° alles Krystallwasser, reagirt aber dann nicht mehr alkalisch. Die entwässerte Base liefert beim Lösen in HCl dasselbe Salz wie die wasserhaltige Base. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, äufserst wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 206°. Linksdrehend; für die Lösung von $(C_{22}H_{28}N_2O_4.4H_2O)p = 2$ in Alkohol (von 97 %) ist $[\alpha]_D = -28,8°$ (H.). Reagirt stark alkalisch; fällt Kupfer- und Bleioxyd aus den Salzen; wird aus der Lösung seiner Salze durch NH_3 nicht gefällt (Unterschied von Ditamin). Beim Versetzen mit Chlornatrium wird Natron frei, indem salzsaures Echitamin ausfällt. Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv purpurroth. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Salzsäure, unter Bildung eines FEHLING'sche Lösung reducirenden Alkaloïds (HARNACK, *B.* 13, 1648; HESSE, *B.* 13, 1841). — Die Salze krystallisiren meist gut.

Salze: HESSE. $E = C_{22}H_{28}N_2O_4$. — E.HCl. Glänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in conc. Salzsäure und Kochsalzlösung. — $(E.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — E.HBr. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — E.HJ. Prismen; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{22}H_{28}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $C_{22}H_{28}N_2O_4.H_2CO_3 + 1^1/_2H_2O$. Eichitamin absorbirt, in Alkohol oder Aether gelöst, sehr leicht CO_2. Es scheidet sich das Dicarbonat ab, das sich beim Kochen mit Wasser etwas zersetzt. Bei 100—110° verliert es alle Kohlensäure und das Krystallwasser.

Oxyechitamin $C_{22}H_{28}N_2O_5$ (?). *Bildung.* Beim Abdampfen einer wässrigen Echitaminlösung an der Luft oder beim Erhitzen der freien Base auf 110—120°. — Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Salzsäure. Löst sich in conc. Salpetersäure mit Purpurfarbe. Das salzsaure Salz bildet bräunliche Tropfen. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht.

3. **Echitenin** $C_{20}H_{27}NO_4$. *Darstellung.* Wird aus dem alkoholischen Extrakt der Ditarinde zugleich mit Echitamin ausgezogen und bleibt beim Fällen des Echitamins mit Salzsäure in Lösung. Man übersättigt die Mutterlauge mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (HESSE). — Bräunliche, amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast gar nicht Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Blassgelber, pulvriger Niederschlag. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

27. Emetin. *Vorkommen.* Ist der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae) von Cephaëlis Ipecacuanha (Brasilien, Neu-Granada) (PELLETIER, MAGENDIE, *A. ch.* [2] 4, 172; GLÉNARD, *A. ch.* [5] 8, 233; LEFORT, *Z.* 1869, 414; LEFORT, F. WÜRTZ, *A. ch.* [5] 12, 277; PODWYSSOTZKI, *Fr.* 19, 481). — *Darstellung.* Ipecacuanhapulver wird erst mit Aether und dann mit Ligroïn entfettet und hierauf mit etwas Salzsäure zum dicken Brei angerührt. Man giebt Eisenchlorid (10—13 % vom Gewicht der Ipecacuanha) und überschüssige Soda hinzu, lässt längere Zeit stehen und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wird mit verdünnter Säure geschüttelt, die saure Lösung mit Soda übersättigt und das freie Emetin in kochendem Ligroïn gelöst (PODWYSSOTZKI). — Scheidet sich beim Verdunsten der

Lösung in Ligroïn, an der Luft, in Krusten ab, aus Alkohol oder Aether in feinen Blättchen. Schmelzp.: 62—65° (P.). Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn und Benzol; löslich in 1000 Thln. kalten Wassers. Sehr bitter. Färbt sich am Lichte rasch gelb. Wirkt stark brechenerregend; giftig.

Nach GLÉNARD kommt dem Emetin die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zu, nach LEFORT und WÜRTZ $C_{28}H_{40}N_2O_5$. — $C_{30}H_{44}N_2O_4.2HCl$. Krystalle (G.). — $C_{28}H_{40}N_2O_5.2HNO_3$. Krystalle. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (L., W.).

Nach PODWYSSOTZKI sind die Emetinsalze amorph, glasartig und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nur das Chromat und Nitrat sind schwer löslich.

28. Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$. *Vorkommen.* Im Mutterkorn (TANRET, *A. ch.* [5] 17, 493). — *Darstellung.* Man zieht das Mutterkorn mit Alkohol von 95 % aus, versetzt den alkoholischen Auszug mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, destillirt dann allen Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Wasser entfärbt, dann mit concentrirter Citronensäurelösung geschüttelt und der sauren Lösung durch K_2CO_3 und Aether das Ergotinin entzogen. Man concentrirt die ätherische Lösung, lässt das Ergotinin im Dunkeln auskrystallisiren und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man verdampft die ätherische Lösung ganz zur Trockne, löst das freie Ergotinin in der kleinsten Menge kalten Alkohols und giebt das 30—40-fache Volumen Aether hinzu. Das krystallisirte Ergotinin wird dann gefällt, während das amorphe gelöst bleibt. — Kleine prismatische Nadeln. Färbt sich rasch am Lichte, namentlich in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser; löslich bei 20° in 200 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 50—60 Thln. siedendem Alkohol; etwas weniger löslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark violett. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $\alpha_j = +335°$; in saurer Lösung ist das Drehungsvermögen bedeutend geringer. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch; die Salze reagiren sauer. Wird aus den Salzen durch Natron gefällt; der Niederschlag löst sich im überschüssigen Natron. Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich in Wasser und meist amorph. Uebergiefst man Ergotinin mit etwas Essigäther und lässt Vitriolöl zufliefsen, so entsteht eine gelbrothe Färbung, die bald in violett und blau übergeht (charakteristisch.) Giftig. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HCl$. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HBr$.

Das amorphe Ergotinin findet sich in gröfserer Menge im Mutterkorn wie das krystallisirte. Es ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des krystallisirten. Es gleicht ganz diesem, besitzt nur eine gröfsere Löslichkeit und ein geringeres Drehungsvermögen nach rechts. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol.

Bestandtheile des Mutterkorns: DRAGENDORFF, PODWYSSOTZKI, *J.* 1877, 943; DRAGENDORFF, *J.* 1877, 944.

29. Erythrophleïn. *Vorkommen.* In der Rinde von Erythrophloeum guineense (GALLOIS, HARDY, *Bl.* 26, 39), welche den Eingeborenen an der Westküste Afrikas zum Vergiften der Pfeile dient. — Das Alkaloïd kann der Rinde durch Alkohol und Weinsäure entzogen werden. Es ist krystallinisch, löslich in Alkohol und Essigäther, wenig in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giftig. Das salzsaure Salz krystallisirt.

30. Esenbeckin. *Vorkommen.* In der Rinde von Esenbeckia febrifuga *Martius* (AM ENDE, *J.* 1870, 885). — Krystallisirt in Oktaëdern.

31. Eserin (Physostigmin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$. *Vorkommen.* In den Calabarbohnen, den Samen von Physostigma venenosum (JOBST, HESSE, *A.* 129, 115; HESSE, *A.* 139, 82; vrgl. VÉE, *J.* 1865, 456). — *Darstellung.* Das frisch bereitete alkoholische Extrakt der Calabarbohne wird mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die filtrirte, saure Flüssigkeit mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt (HESSE). — Firniss; wird bei 40° zähflüssig und ist bei 45° geschmolzen (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser. Reagirt stark alkalisch. Geschmacklos. Höchst giftig; bewirkt starke Contraktion der Pupille. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Seine Lösung wird von Chlorkalklösung intensiv roth gefärbt. Auch durch Säuren wird Eserin leicht verändert. — $C_{15}H_{21}N_3O_2.HJ.HgJ_2$. Weifser Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Schmelzp.: 70° (H.).

32. Fumarin. *Vorkommen.* Im Kraute von Fumaria officinalis (HANNON, *J.* 1852, 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414). — *Darstellung.* Das Kraut wird mit kochendem Wasser erschöpft, der wässrige Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit metawolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag zerlegt man mit Bleioxydhydrat (PREUSS). — Irreguläre, sechsseitige, monokline Säulen (aus absol. Alkohol). Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, CS_2; unlöslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. Die Salze krystallisiren.

33. Gelsemin $C_{22}H_{38}N_2O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Gelsemium sempervirens (WORMLEY, *J.* 1870, 884; SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1184). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit einem Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether ausgezogen, die Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Kali gefällt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus (SONNENSCHEIN). — Amorphe, durchsichtige Masse. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr bitter; giftig. Trägt man $K_2Cr_2O_7$ in eine Lösung von Gelsemin in Vitriolöl ein, so tritt an den Berührungsflächen eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung ein, die bald grün wird. — Die Salze sind amorph. — $C_{22}H_{38}N_2O_4.HCl$. — $(C_{22}H_{38}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, citronengelber Niederschlag, löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol.

34. Alkaloïde in **Glaucium luteum** (PROBST, *A.* 31, 241). 1. **Glaucin.** *Vorkommen.* Nur in dem Kraute von Glaucium luteum. — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepresst, erwärmt und, nach dem Filtriren, durch Bleinitrat (fumarsaures Blei) gefällt. Das Filtrat entbleit man durch H_2S, fällt das Glaucin durch Tannin und zerlegt den Niederschlag durch Kalk. — Kleine, schuppige Kryställchen (aus Wasser); scheidet sich aus der ätherischen Lösung terpentinartig ab. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet krystallisirte Salze.

2. **Glaucopikrin.** *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, in der Wurzel von Gl. luteum. — *Darstellung.* Der essigsaure Auszug der Wurzel wird mit NH_3 gefällt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, durch Eichenrindeabsud gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Krystallkörner (aus Aether). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Färbt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl dunkelgrasgrün. — Die Salze krystallisiren.

35. Alkaloïde der **Granatwurzelrinde** (TANRET, *Bl.* 32, 464; 32, 466; 36, 256). 1. **Pelletierin** $C_8H_{13}NO$. *Darstellung.* Man vermischt die zerkleinerte Rinde mit dicker Kalkmilch und behandelt das Gemenge mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird mit einer eben genügenden Menge verd. Salzsäure geschüttelt und die Säure im Vacuum verdunstet. Das ausgeschiedene Salz zerlegt man mit K_2CO_3 und Aether (oder $CHCl_3$) und destillirt das freie Alkaloïd im Wasserstoffstrome. — Flüssig. Siedep.: 195°; spec. Gew. = 0,988 bei 0°. Dampfdichte = 4,88 (ber. = 4,66). Löslich in Alkohol, Aether und besonders in $CHCl_3$. Löslich in 20 Thln. Wasser. Rechtsdrehend. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv grüne Färbung. Verharzt rasch an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Reagirt alkalisch. Die Salze krystallisiren. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird durch $PtCl_4$ nicht gefällt. — Wirkt bandwurmtreibend.

2. **Isopelletierin** $C_8H_{15}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Gleicht dem Pelletierin ist aber inaktiv. Auch das zerfließliche Sulfat ist inaktiv.

3. **Pseudopelletierin** $C_9H_{15}NO + 2HO$. *Darstellung.* Die Granatwurzelrinde wird, wie beim Pelletierin, mit Kalkmilch und $CHCl_3$ erschöpft und die freien Alkaloïde in verd. Säure aufgenommen. Die saure Lösung versetzt man mit Natron und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich zunächst Pseudopelletierin aus. — Krystallisirt aus Wasser in geraden Prismen. Schmelzp.: 246°; Siedep.: 246°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Inaktiv. Sehr starke Base; treibt Ammoniak aus. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv grüne Färbung. — $C_9H_{15}NO.HCl$. Rhomboëder. — $(C_9H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, feine Nadeln. — $(C_9H_{15}NO)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. In weniger als 2 Thln. Wasser von 10° löslich.

4. **Methylpelletierin** $C_9H_{17}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Flüssig. Siedep.: 215°. Das salzsaure Salz ist rechtsdrehend.

36. Harmalaalkaloïde. *Vorkommen.* In den Samen von Peganum harmala (südrussische Steppen) (FRITZSCHE, *A.* 64, 360). 1. **Harmalin** $C_{13}H_{14}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, an Phosphorsäure gebunden, in den Samen (GOEBEL, *A.* 38, 363) und zwar hauptsächlich in den Tegumenten des Samens und fast gar nicht im Kerne (FRITZSCHE). — *Darstellung.* Die Samen werden mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung mit festem Kochsalz gesättigt. Die gefällten salzsauren Salze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50—60° partiell mit NH_3 gefällt. Erst schlägt sich Harmin nieder und dann Harmalin. Dieses wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder mit NaCl gefällt und der Niederschlag durch Kali zerlegt (F.). — Rhombenoktaëder (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. Wird durch Oxydation in Harmin übergeführt; so beim Erhitzen des trockenen Chromates oder beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Nitrates mit Salzsäure. Mit conc.

Salpetersäure entsteht Nitroharmalin. Die Salze sind gelb. — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag erhalten durch Fällen einer sauren Harmalinlösung mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$. Ganz unlöslich in Wasser.

Hydrocyanharmalin $C_{13}H_{14}N_2O.CNH$. *Darstellung.* Durch Fällen eines Harmalinsalzes mit KCN (Fritzsche, *A.* 68, 351). — Dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Spaltet sich bei 180° in HCN und Harmalin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Säuren wie eine Base. — $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$. Mikroskopische Rhombenoktaëder.

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}N_3O_3 = C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Man übergießt die Lösung von 1 Thl. Harmalin in 6—8 Thln. Alkohol (von 80%) mit 2 Thln. Vitriolöl und gießt in die Lösung 2 Thle. mäßig conc. Salpetersäure. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Reaktion befördert; kommt die Flüssigkeit in starkes Kochen, so kühlt man rasch ab, filtrirt das gefällte schwefelsaure Nitroharmalin ab und zerlegt die Lösung dieses Salzes in Wasser durch partiellen Zusatz von Kalilauge; hierbei fallen zunächst Beimengungen aus (Fritzsche, *A.* 68, 355). — Orangegelbe, feine, mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, viel leichter in Alkohol. — $C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl$. Feine, gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl)_2.PtCl)_4$. Hellgelber Niederschlag; wandelt sich nach einiger Zeit in mikroskopische Krystalle um. — Das Disulfit ist in Wasser und besonders in wässriger schwefliger Säure sehr schwer löslich (Trennung des Nitroharmalins von Harmalin und Harmin). — $C_{13}H_{13}N_3O_3.H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3)_2.Ag_2O$. Gallertartiger, gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitroharmalinnitrat mit ammoniakalischer Silberlösung (Fritzsche, *A.* 72, 306).

Hydrocyannitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O.HCN$. *Darstellung.* Man versetzt eine conc. Lösung von Nitroharmalinacetat mit conc. Blausäure (Fritzsche, *A.* 72, 307). — Feine gelbe Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile. Wird durch conc. Alkalien zersetzt.

2. **Harmin** $C_{13}H_{12}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in den Peganumsamen in kleinerer Menge als Harmalin (Fritzsche, *A.* 64, 365). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harmalin (Fritzsche). — Vierseitige, monokline Prismen (aus Alkohol) (Schabus, *J.* 1854, 525). Kaum löslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als Harmalin; etwas löslich in Aether. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle; löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — $(C_{13}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2CrO_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem starkem Alkohol. — Dioxalat $C_{13}H_{12}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Feine Krystalle.

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine 10—15% starke Salzsäure enthaltende, sehr verdünnte, Lösung von salzsaurem Harmin allmählich mit $KClO_3$, bis die Lösung rein gelb geworden ist. Das ausgeschiedene salzsaure Dichlorharmin krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es mit Natron (Fritzsche, *J.* 1862, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Natron; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Die Salze sind in überschüssiger Säure sehr schwer löslich; die neutralen Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HCl + 2H_2O$. Haar- oder nadelförmige Krystalle, unlöslich in Kochsalzlösung. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.J_2$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HNO_3$. In Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Nitroharmin $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Bis jetzt nicht aus Harmin dargestellt. Entsteht beim Eingießen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure in 12 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man kocht kurze Zeit, kühlt dann ab, übersättigt mit Aetzkali und löst das gefällte Nitroharmin in heißem Wasser, unter Zusatz von HCl. Die Lösung wird mit conc. Salzsäure gefällt, das erhaltene salzsaure Salz durch NH_3 zerlegt und das freie Nitroharmin in heißem, starkem Alkohol gelöst (Fritzsche, *A.* 88, 329). — Schwefelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.J_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}ClN_3O_3 + 2H_2O = C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O + 2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung eines Nitroharminsalzes mit überschüssigem Chlorwasser und fällt die Lösung mit NH_3 (Fritzsche, *A.* 92, 330). Entsteht auch beim Eintragen einer Harmalinsalzlösung in ein Gemisch aus 12 Thln. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 2 Thln. concentrirtester Salzsäure. — Wird aus den heißen Lösungen seiner Salze in feinen, mikroskopischen Nadeln gefällt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether. — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; wird durch

viel Salzsäure als eine Gallerte gefällt, die aus verfilzten, haarförmigen Krystallen besteht. — $(C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Prismen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.J_2$. Feine Nadeln; löslich in Alkohol.

Bromnitroharmin $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von sehr verdünntem Bromwasser in eine sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung (FRITZSCHE). — Krystallinische Masse (aus Alkohol).

37. Alkaloïd aus **Hefe** $C_{13}H_{20}N_4$. *Bildung.* Bei der Alkoholgährung des Rohrzuckers durch Presshefe (OSER, *Z.* 1868, 572). — *Darstellung.* Nach beendeter Gährung verdampft man die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup, säuert mit HCl an und fällt mit metawolframsaurem Natrium. Der Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, das freie Alkaloïd an HCl gebunden und durch $AuCl_3$ gefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

38. Alkaloïd im **Hopfen.** *Darstellung.* Durch Destillation des wässrigen Hopfenextraktes mit MgO, Neutralisiren des Destillates mit HCl und Behandeln der salzsauren Salze mit Alkohol. Das in Lösung gegangene Salz wird durch Kali und Aether zerlegt und die ätherische Lösung an der Luft verdunstet (GRIESSMAYER, *J.* 1874, 903). — Reagirt alkalisch. Riecht nach Coniin. Schmeckt nicht bitter.

Aus Bierextrakt isolirte LERMER (*J.* 1867, 746), durch Fällen mit Phosphormolybdänsäure, ein amorphes, nicht flüchtiges Alkaloïd von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaktion.

39. Alkaloïde in der Wurzel von **Isopyrum thalictroïdes** (HARTSEN, *J.* 1872, 763).

1. **Isopyrin.** *Darstellung.* Das wässrige Extrakt der Wurzel wird zum Syrup eingedampft, mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher Isopyrin aufnimmt. — Weißgelbes Pulver. Schmeckt bitter. Das salzsaure Salz ist amorph.

2. **Pseudoisopyrin.** *Darstellung.* Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und dem Niederschlage durch Aether das Alkaloïd entzogen. — Nadeln. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch NH_4Cl gefällt (Unterschied von Isopyrin).

40. Alkaloïde in den **Leichen.** SELMI (*J.* 1873, 898) isolirte aus den Eingeweiden von Leichen ein Alkaloïd, das stark reducirende Eigenschaften besaß und sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure violett färbte. Nach SCHWANERT (*J.* 1874, 877) ist dieses Alkaloïd ein flüchtiges Oel, das widerlich riecht und sich mit Schwefelsäure schmutzig braungelb färbt (vrgl. RÖRSCH, FASSBENDER, *J.* 1874, 877). Nach DUPRÉ und BENCE JONES (*J.* 1866, 753; 1874, 877) findet sich das Alkaloïd, während des Lebens, in der Linse des menschlichen Auges. Es ist ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz saurer Lösungen, namentlich in Schwefelsäure. Später fand SELMI (*B.* 11, 808), dass mehrere Alkaloïde — Ptomaïne — in den Leichen vorkommen; einige von denselben sind flüchtig, andere nicht. SELMI (*B.* 11, 1838) isolirte ein krystallisirtes, in Aether lösliches, giftiges Alkaloïd, das krystallisirte Salze liefert. PATERNÒ und SPICA (*G.* 12, 63) fanden im frischen Ochsenblute und Hühnereiern Alkaloïde, welche die gleichen Reaktionen zeigten, wie die Ptomaïne. Reaktionen der Leichenalkaloïde: SELMI, *Fr.* 18, 506; *J.* 1879, 831.

L. LIEBERMANN (*B.* 9, 151) erhielt aus einer Leiche ein flüssiges Alkaloïd, das sich ganz wie Coniin verhielt, aber nicht flüchtig und nicht giftig war (vrgl. GELDER, *J.* 1879, 831).

Nach SELMI (*J.* 1879, 832) entstehen bei der freiwilligen Verwesung von Eiweiß, bei Luftabschluss, zwei Alkaloïde, die ganz den Leichenalkaloïden gleichen. Eins von ihnen ist flüchtig und nicht giftig, das andere ist nicht flüchtig und giftig. Beide geben mit HCl krystallisirte Verbindungen. Eigenschaften der bei der Fäulniss von Eieralbumin gebildeten Alkaloïde: SELMI, *J.* 1880, 1035. Nach PATERNÒ und SPICA (*B.* 15, 1199) lassen sich aus frischem Blut und Hühnereiweiß Alkaloïde isoliren, welche die Eigenschaften der Ptomaïne besitzen. GAUTHIER und ETARD (*Bl.* 37, 306) erhielten bei der Fäulniss von Albuminaten zwei flüssige, starke Basen, von denen die eine bei 210° siedete, ein spec. Gew. = 1,0296 bei 0° besaß und krystallisirte Salze lieferte. Die andere Base siedete höher.

In verschimmeltem Maismehl fanden BRUGNATELLI und ZENONI (*B.* 9, 1437) ein amorphes, in Wasser unlösliches, giftiges (?) Alkaloïd. Es gab mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln dieselbe blauviolette Färbung wie Strychnin.

41. Lobelin. *Vorkommen.* An Lobeliasäure gebunden in den Blättern von Lobelia inflata (LEWIS, *J.* 1878, 957). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung concentrirt, mit Magnesia versetzt und mit Fuselöl ausgeschüttelt.

— Gelbliche Substanz von Honigconsistenz. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Wird durch Alkalien leicht zersetzt. Liefert bei andauerndem Kochen mit Alkalien oder Säuren Zucker. Verharzt an der Luft. Bildet krystallisirte Salze.

42. Alkaloïde in der **Loturrinde.** Die Rinde stammt von der in Indien einheimischen Symplocos racemosa (HESSE, *B.* 11, 1542).

1. **Loturin.** *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann die Alkaloïde aus der Essigsäure durch Soda und Aether ausgezogen. Die freien Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und die mit NH_3 neutralisirte Lösung durch Rhodankalium gefällt. Hierdurch werden nur Loturin und Colloturin gefällt; den Niederschlag zerlegt man durch Soda und Aether und krystallisirt die freien Alkaloïde aus verdünntem, heifsem Alkohol um. Man lässt die erhaltenen Krystalle an der Luft liegen und sucht die glänzenden Krystalle des Colloturins mechanisch aus, während das Loturin rasch verwittert. Ausbeute: 0,24% vom Gewicht der Rinde. — Glänzende Prismen (aus Alkohol oder Aether), die an der Luft rasch weifs und undurchsichtig werden. Schmelzp.: 234°. Sublimirt in Prismen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und starkem Alkohol. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stärker blauviolett als Chininlösungen. Die Salze krystallisiren meist gut.

2. **Colloturin.** Ist zu 0,02% in der Rinde enthalten. — Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Sublimirt. Die Lösungen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren blauviolett.

3. **Loturidin.** Ist zu 0,06% in der Rinde enthalten. — Es bleibt gelöst, wenn die essigsaure Lösung der Alkaloïde durch Rhodankalium gefällt wird. Man giebt zu diesem Filtrate NH_3 und schüttelt mit Aether. — Gelbbraune, zähe Masse. Bildet amorphe Salze. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stark blauviolett.

43. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben einem anderen Alkaloïd, in der rothen Quebrachorinde (von Loxopterygium Lorentzii *Grieseb.*, argentinische Republik) (HESSE, *A.* 211, 277). — *Darstellung.* Man zieht die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether. Die in den Aether übergegangenen Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und durch Rhodankalium das eine Alkaloïd ausgefällt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man durch NH_3 Loxopterygin. — Amorphe Flocken. Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ violett. Die Lösung in $ClHO_4$ wird beim Erwärmen braunroth. Schmeckt intensiv bitter. Reagirt stark alkalisch.

44. Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Lupinensamen (von Lupinus luteus) (G. BAUMERT, *B.* 14, 1150; vrgl. BEYER, *J.* 1872, 804). — Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 67—68°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 255—257°. Riecht fruchtartig, schmeckt intensiv bitter. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 180° wird eine Base $C_{21}H_{40}N_2O_5$ gebildet und daneben Anhydrolupinin. Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwickelung; das gebildete Salz wird durch Wasser in freies Lupinin und Aetznatron zerlegt (BAUMERT, *B.* 15, 631).

Salze: BAUMERT. L = $C_{21}H_{40}N_2O_2$. — L.2HCl. Grofse, rhombische Krystalle. — $L.(HCl.PtCl_4)_2 + H_2O$. Monokline (?) Krystalle, löslich in Wasser. — $L.(HCl.AuCl_3)_2$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $L.2HNO_3$. Rhombische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $L.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Säulen.

Aethyllupinin. Das Jodür $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ entsteht aus Lupinin und C_2H_5J bei 100° (BAUMERT, *B.* 14, 1321). — Hexagonale Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Wird nicht von Kalilauge zerlegt, wohl aber durch Ag_2O. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rhombische Nadeln. — $C_{21}H_{40}N_2O_2.(C_2H_5Cl.AuCl_3)_2$. Hellgelber Niederschlag, leicht löslich in starkem Alkohol. Schmelzp.: 70°.

Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitzen von Lupinin mit rauchender Salzsäure auf 150—200° (LIEBSCHER, *B.* 14, 1880). Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 190° (BAUMERT, *B.* 15, 634). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt (B.). Oxydirt sich an der Luft. Riecht wie Coniin. Das salz-, schwefel- und salpetersaure Salz krystallisiren nicht. — $C_{21}H_{38}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Rothe, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (B.).

Base $C_{21}H_{40}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Lupinin mit 3—4 Thln. P_2O_5 auf 175—180° (BAUMERT, *B.* 14, 1882). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{40}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Blätter, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aus dem Samen der weifsen Lupine (Lupinus albus *L.*) stellte CAMPANI (*G.* 11, 237) durch Ausziehen mit Alkohol, Verdunsten der Alkohollösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Soda und Aether ein flüssiges Lupinin dar, das bei 210—218° siedete und giftig war. — Aus denselben Samen lässt sich nach BETELLI (*G.* 11, 240) ein krystallisirtes Alkaloïd isoliren.

45. Lycopodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$. *Vorkommen.* Im Kraute von Lycopodium complanatum (BÖDEKER, *A.* 208, 363). — *Darstellung.* Man zieht das trockne Kraut mit Alkohol (von 90%) aus, verdampft den alkoholischen Auszug, behandelt den Rückstand mit lauwarmem Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann stark concentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene Lycopodin wird an HCl gebunden. — Wird aus conc. Lösungen durch Kali harzig gefällt; beim Stehen wandelt sich der Niederschlag in einzelne, lange, monokline Prismen um. Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Fuselöl. Schmeckt stark rein bitter. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Glashelle, monokline Krystalle. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl.2AuCl + H_2O$. Feine, gelbe Nädelchen.

46. Menispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner (PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 198). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Schale wird in heifsem, säurehaltigem Wasser gelöst, mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder mit NH_3 gefällt. Die freien, getrockneten Alkaloïde löst man in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol und scheidet Menispermin vom Pseudomenispermin durch Aether. — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos; nicht giftig. — Das Sulfat bildet prismatische Nadeln.

Paramenispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in Wasser; spurenweise löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren (?).

47. Alkaloïde der **Milch** (BLYTH, *J.* 1879, 1129). *Darstellung.* Milch wird durch CO_2, Essigsäure und Erwärmen von Albuminaten befreit und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und fällt dann aus der Lösung durch Bleiacetat das Galaktin. — Das **Galaktin** $C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ ist zu 2—15% in der Milch enthalten. Es ist eine zerreibliche, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag $C_{54}H_{78}N_4O_{45}.23PbO$.

Aus dem Filtrat von Galaktin wird durch Quecksilberoxychlorid eine Verbindung $C_6H_{18}NO_6.HgO$ des **Laktochroms** gefällt. Von dieser Base enthält die Milch nur 0,0001—0,1%; sie bildet hell orangerothe, harzige Massen, die ziemlich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol löslich sind.

48. Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$. *Vorkommen.* An Aepfelsäure gebunden in den Tabaksblättern (von Nicotiana Tabacum) (POSSELT, REIMANN, *Berz. Jahresb.* 10, 193). Im Pituri (Pitchere), einer australischen Drogue (GERARD, *J.* 1878, 915; PETIT, *J.* 1879, 791). — *Darstellung.* Zerkleinerte Tabaksblätter werden mit Wasser übergossen; nach 24-stündigem Stehen erhitzt man die Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen, colirt, presst aus und behandelt den Rückstand noch einmal in derselben Weise. Die wässrigen Auszüge werden auf $^1/_3$ des Volumens concentrirt und dann mit gelöschtem Kalk (10% vom Gewicht des Tabaks an CaO) destillirt, so lange das Destillat noch riecht. Das Destillat wird mit Oxalsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup abgedampft und die ausgeschiedene Salzmasse mit conc. Kalilauge zerlegt. Man hebt das Nikotin ab und schüttelt die Mutterlauge mit Aether. Die ätherische Nikotinlösung wird für sich destillirt und alles Nikotin im Wasserstoffstrome fraktionnirt (Bei allen Destillationen sind Kautschukverschlüsse zu vermeiden (LAIBLIN, *A.* 196, 130). — Das rohe Nikotin wird in Aether gelöst und durch feste Oxalsäure Nikotinoxalat gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether, zerlegt ihn durch Kali und fraktionnirt das freie Nikotin im Wasserstoffstrome (SCHLÖSING, *J.* 1847/48, 612). — CAHOURS und ETARD *Bl.* 34, 457) lösen das rohe Nikotin in etwas überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, schütteln die concentrirte Lösung des Sulfates mit Aether und zerlegen es dann durch Kali. — Unangenehm, scharf nach Tabak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 246,7° (cor.) bei 745 mm;

spec. Gew. = 1,01837 bei 10,2°; = 1,01101 bei 20°; = 1,00373 bei 30° (gegen Wasser von 4°) (LANDOLT, *A.* 189, 318); = 1,0111 bei 15° (SKALWEIT, *B.* 14, 1809). Beim Mischen von Nikotin mit Wasser tritt anfangs Contraktion (und Erwärmung) ein. Spec. Gew. der wässrigen Nikotinlösungen: SKALWEIT. Dampfdichte = 5,61 (ber. = 5,58) (BARRAL, *J.* 1847/48, 614). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 161,55°$ (LANDOLT). In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen und wird aus jener Lösung durch Kali gefällt. Nikotindampf durch ein rothglühendes Rohr geleitet liefert wesentlich Collidin und daneben etwas Pyridin, Pikolin, Lutidin und Gase (Wasserstoff, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_6) (CAHOURT, ETARD). Von HNO_3, CrO_3 oder $KMnO_3$ wird Nikotin zu Nikotinsäure (Pyridincarbonsäure) oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht Isodipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. An der Luft verharzt das Nikotin allmählich. Beim Erhitzen von Nikotin mit concentrirter Salzsäure auf 280—300° wird kein Methylchlorid oder dergleichen abgespalten (LAIBLIN). Beim Glühen des Chlorzinknikotindoppelsalzes mit Aetzkalk entstehen Pyrrol, eine Base $C_{10}H_{11}N$, NH_3, Methylamin und Wasserstoff. Beim Erhitzen von Nikotin mit Schwefel wird Thiotetrapyridin (s. Pyridin) gebildet. — Nikotin ist äufserst giftig.

Nachweis des Nikotins (bei Vergiftungen): DRAGENDORFF, *J.* 1876, 1024.

Quantitative Bestimmung des Nikotins. Man trocknet den Tabak 1—2 Stunden lang bei 50—60° und verwandelt ihn dann in grobes Pulver. 20 g Tabakpulver werden in einer Reibschale mit 10 ccm Natronlösung (6 g NaHO, 40 ccm H_2O, 60 ccm Alkohol von 95%) zerrieben und dann im TOLLENS'schen Apparat mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird behutsam, aber nicht vollständig, abdestillirt. Zum Rückstande giebt man 50 ccm Natronlösung (4 g NaOH auf 1 l Wasser) und destillirt lebhaft im Dampfstrome, bis nur noch 25 ccm Flüssigkeit zurück bleiben. Je 100 ccm des Destillates werden mit Schwefelsäure (und Rosolsäure) titrirt (KISSLING, *Fr.* 21, 75; vrgl. SCHLÖSING *J.* 1847/48, 613; WITTSTEIN, *J.* 1862, 625; MAYER, *J.* 1863, 703; ZINOFFSKY, *J.* 1873, 963).

Der Nikotingehalt des Tabaks schwankt in weiten Grenzen (0,68—4,78%). Selbst bei einer und derselben Tabakssorte variirt der Nikotingehalt sehr stark. Bei den gegohrenen Tabaken sind die saftreichen Blätter meist nikotinreicher, als die trocknen, dünnen Blätter (KISSLING).

Salze: WERTHEIM, *J.* 1863, 441. — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Zerfliefsliche, lange, Krystallfasern (BARRAL, *A.* 44, 281). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.ZnCl_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol von 80%). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol (VOHL, *J. pr.* [2] 2, 33). Darstellung: LAIBLIN, *A.* 196, 172. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.CdCl_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen (VOHL). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl + 4HgCl_2$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser) (WERTHEIM). — $C_{10}H_{14}N_2.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 41, 118). — $C_{10}H_{14}N_2.3HgCl_2$. Klare, rhombische Krystalle (DAUBER, *A.* 74, 201); wenig löslich in Wasser und Alkohol (BOEDEKER, *A.* 73, 372). — $C_{10}H_{14}N_2.2HgCl_2.HgCy_2$ (?) (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in monoklinen Säulen ab (ORTIGOSA). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_2$. Rothe Prismen (aus salzsaurer Lösung). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in blassgelben Schuppen sich absetzend. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol (RAEWSKY. *J.* 1847/48, 615). — $C_{10}H_{14}N_2.4HCl.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Prismen (aus Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Salzsäure (RAEWSKY). — $C_{10}H_{14}N_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 At.) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Nikotin in 50 Thln. Wasser (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 458). Die Lösung wird dann auf 65—70° erwärmt und filtrirt. — Lange, feine, chromrothe Nadeln. Löslich in warmem Wasser, zersetzt sich oberhalb 70°. Liefert beim Auflösen in Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2.HBr.Br_4$. HUBER (*A.* 131, 260) erhielt diese Verbindung durch Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen von Brom und Nikotin. Sie bildet morgenrothe, stark glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Weingeist. Entwickelt an der Luft HBr, verliert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol Brom und geht dabei in das syrupförmige Salz $C_{10}H_{12}Br_2N_2.HBr$ über, mit H_2S erhält man das Salz $C_{10}H_{12}Br_2N_2$. 2HBr, das in kurzen, farblosen Nadeln krystallisirt und leicht HBr verliert (HUBER). Durch Behandeln des Perbromids mit Alkalien oder Ag_2O entsteht **Dibromnikotin** (?) $C_{10}H_{12}Br_2N_2$. Dieses bildet farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln; löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Verbindet sich mit Säuren, reagirt aber neutral. Es absorbirt direkt 2 Mol. HCl; das Platinsalz hat indessen die Formel $(C_{10}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (HUBER; vrgl. LAIBLIN, *B.* 13, 1213). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Nikotinsäure (LAIBLIN, *Bl.* 34, 154); regenerirt beim Kochen mit Kalilauge Nikotin. Diese letzteren beiden Reaktionen lassen es zweifelhaft erscheinen, dass der Körper $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ wirklich Dibromnikotin ist. — $C_{10}H_{14}N_2.2HJ$. Nadeln (WERTHEIM). — $C_{10}H_{14}N_2.ZnJ_2$. —

$C_{10}H_{14}N_2.HgJ_2$ (W.). — $C_{10}H_{14}N_2.2HJ.HgJ_2$ (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2.HJ.J_2$. Dunkelblaue Nadeln; im durchfallenden Lichte rubinroth (W.; HUBER). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl.HJ.J_2$. Hellrubinrothe Blättchen (W.). — $(C_{10}H_{14}N_2)_2.AgNO_3$. Monokline, sechsseitige Tafeln. — $C_{10}H_{14}N_2.AgNO_3$. Salpeterähnliche Prismen (W.).

Methylnikotin. Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ entsteht leicht beim Zusammenbringen von Nikotin mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 222). Die aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschiedene freie Base ist geruchlos, stark kaustisch und bildet leicht lösliche, krystallisirbare Salze. — $C_{12}H_{20}N_2.Cl_2.4HgCl_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2.PtCl_4$. Krystallpulver, etwas löslich in heißem Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Hellgeber, fast unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{20}N_2J_2$. Glänzende Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Ist viel weniger giftig als Nikotin (CRUM BROWN, FRASER, *J.* 1868, 757).

Aethylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ wird erhalten durch Erwärmen von Nikotin mit Aethyljodid (PLANTA, KEKULÉ, *A.* 87, 2). Die freie Base, aus dem Jodür mit Ag_2O abgeschieden, ist geruchlos, stark kaustisch und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Nitrat, Sulfat und Oxalat sind zähe Syrupe. Giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.3HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.PtCl_4$. Flockiger, gelber Niederschlag. Scheidet sich aus heißem Wasser in orangerothen, rhombischen Säulen aus. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schwefelgelber Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in goldgelben Nadeln. — $C_{14}H_{24}N_2J_2$. Warzenförmig gruppirte Säulen (aus Alkohol). Aeußerst löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt bei der Destillation in Nikotin und C_2H_5J.

Isoamylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}J)_2$ entsteht aus Nikotin und Isoamyljodid bei 100° (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 226). — $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag.

Nikotinbenzoylchlorid $C_{24}H_{24}N_2Cl_2O_2 = C_{10}H_{14}N_2.(C_7H_5OCl)_2$. *Darstellung.* Durch Eingießen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Nikotin in absolutem Aether (WILL, *A.* 118, 206). — Strahlig-krystallinische Kugeln. Zerfließt an feuchter Luft.

49. Oleandrin. *Vorkommen.* In den Blättern und Zweigen des Oleanders (Nerium Oleander *L.*) (LUKOMSKI, *J.* 1861, 546; BETELLI, *J.* 1875, 783). — *Darstellung.* Der concentrirte wässrige Auszug der Blätter wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Harzartig (L.). Sublimirt in mikroskopischen Krystallen; erweicht bei 56° und schmilzt bei 70—75° zu einem grünen Oel (B.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Giftig. Bildet amorphe Salze.

Nach LUKOMSKI enthält der Oleander noch ein zweites, nicht giftiges Alkaloïd **Pseudocurarin**; dasselbe wird von BETELLI für ein Gemenge gehalten.

50. Opiumalkaloïde. Opium (Laudanum, Meconium) ist der eingedickte Milchsaft, welcher beim Anritzen der Mohnköpfe, kurz vor der Reife derselben, ausfließt. Er ist dann am reichsten an Morphin. Die reifen Mohnköpfe enthalten weder Milchsaft noch Morphin. Opium wird in Kleinasien, Persien, Aegypten und Indien gewonnen. Die beste Sorte kommt von Smyrna. Auch in Griechenland, Südfrankreich (und Algier) Italien, (Deutschland und England) wird Opium gewonnen. Das Opium enthält Morphin in größter Menge, dann Narkotin, während die übrigen Alkaloïde nur in sehr kleiner Menge vorhanden sind. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 797) werden dem Opium entzogen durch Benzol: 4,5% Narkotin und 6,43% Kautschuk; durch Alkohol: 57,67%; durch Wasser: 9,67% Schleim; durch Essigsäure: 1,73% Salze, Pektinsäure u. s. w.; durch Ammoniak: 7,33% Pektinsäure, und es bleiben 10,38% Cellulose und 2,39% Asche. — In nordamerikanischem Opium (von HANCOK) fand PROCTER (*J.* 1871, 771) 15,75% Morphin, 2% Narkotin, 5,25% Mekonsäure, 11% Kautschuk, Fett und Harze, 38,5% in Wasser lösliche Substanz, 22% lösliche Substanz und 5% Wasser. In gutem persischem Opium fand HOWARD (*J.* 1876, 891) 10,4% Morphin; 2,5% Narkotin; 0,57% Thebaïn; 0,29% Codeïn; 0,09% Cryptopin. — Das „Opiumwachs", welches sich auf den Mohnköpfen ansammelt, besonders mit zunehmender Reife derselben, besteht aus Cerotinsäurecerylester, Palmitinsäurecerylester (?) und einem (in Chloroform unlöslichen) krystallisirten Körper (HESSE, *B.* 3, 367).

Die Alkaloïde finden sich im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden und gehen daher schon in den wässrigen Auszug über. Auch durch Alkohol können sie ausgezogen werden.

Ordnet man die Opiumalkaloïde nach ihrem Sauerstoffgehalte (sie enthalten sämmtlich nur ein Stickstoffatom), so bemerkt man, dass viele unter ihnen homologe Reihen bilden.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$
3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$
5. Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$
6. Codamin } $C_{20}H_{25}NO_4$
7. Laudamin } $C_{20}H_{25}NO_4$
8. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$
9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$
10. Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$
11. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$
12. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$
13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$
14. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$
15. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$
16. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$

Bei den Alkaloïden 1—2 und 5—8 wächst der basische Charakter mit steigendem Kohlenstoffgehalt: Codeïn ist stärker basisch als Morphin, Laudanosin stärker als Pseudomorphin. Die Alkaloïde 5—8 bilden mit HJ äuſserst schwerlösliche Verbindungen. — Die Alkaloïde 10—11 reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine neutral reagirenden Salze.

Auch einige charakteristische Farbenreaktionen sind den Gliedern einer Gruppe eigen. Mit reiner conc. Schwefelsäure färben sich 1, 2 (und 5) schmutzig dunkelgrün; 6—8 schmutzig rothviolett; 12, 13 (und 4) schmutzig grün bis braungrün (HESSE, *A. Spl.* 8, 333).

1. **Morphin** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$. *Darstellung.* 20 Thle. Opium werden dreimal mit 60 Thln. heiſsen Wassers ausgezogen und jedesmal scharf ausgepresst. Die wässrigen Auszüge werden kochendheiſs mit heiſser Kalkmilch (aus 5 Thln. CaO) vermischt, einige Minuten lang gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag mit heiſsem Wasser gewaschen. Alles Morphin befindet sich im Filtrate, die übrigen Alkaloïde im Niederschlage. Die Kalklösung wird bis auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und heiſs mit 2 Thln. Salmiak gefällt. Man erwärmt bis kein NH_3 mehr entweicht, lässt einige Tage stehen und filtrirt dann das gefällte Morphin ab. Es wird durch Lösen in HCl, Kochen der Lösung mit Kalk und Fällen mit NH_4Cl gereinigt (MOHR, *A.* 35, 122). — Die Alkaloïde des Opiums können auch durch Benzol getrennt werden, in welchem Morphin unlöslich ist. Zum Umkrystallisiren des Morphins eignet sich am besten Fuselöl (SCHACHTRUPP, *J.* 1867, 870). — Siehe auch Darstellung des Codeïns. — Kleine, rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 510). Spec. Gew. = 1,317—1,326 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Löslich in 400 Thln. kochendem und in 1000 Thln. kaltem Wasser (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 213); 100 Thle. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,83 lösen 7,5 Thle. und in der Kälte 5 Thle. (DUFLOS). Unlöslich in kaltem Aether und Benzol (KUBLY, *J.* 1866, 823). 1 Thl. löst sich bei Siedehitze in 6148 Thln. Aether, in 4379 Thln. $CHCl_3$, in 8930 Thln. Benzol, in 91 Thln. Fuselöl (PRESCOTT, *J.* 1875, 756). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,26 Thle. (KUBLY). Löslich in 10000 Thln. reinem (alkoholfreiem), kaltem Chloroform, in 111 Thln. $CHCl_3$, denen 10% Alkohol zugesetzt sind (BURG, *Fr.* 19, 222). Leicht löslich in Kali, Natron, Barytwasser und heiſsem Kalkwasser, sehr wenig löslich in NH_3 (in 117 Thln. Ammoniak vom spec. Gew. = 0,97 — DUFLOS). Linksdrehend; in einer wässrigen Lösung mit 1 Mol. Na_2O und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -70{,}23^0$; viel stärker linksdrehend in saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 190; vrgl. BOUCHARDAT, *A. ch.* [3] 9, 221). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. — Morphin wird sehr leicht oxydirt; schon beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft geht es in Oxydimorphin über. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation von Morphin durch salpetrige Säure, $KMnO_4$ und eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Aus Jodsäurelösung scheidet Morphin sofort Jod aus; es reducirt Silberlösung in der Kälte. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt Morphin Methylamin (WERTHEIM, *A.* 37, 210). Liefert beim Glühen mit (10 Thln.) Zinkstaub: NH_3, Pyrrol, Pyridin, Trimethylamin, Phenanthren und eine kleine Menge einer öligen, unzersetzt siedenden Base (Phenanthrenchinolin $C_{17}H_{11}N$?) (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *A.* 210, 397). Durch Erhitzen mit Säuren, Säurechloriden oder Anhydriden können im Morphin 2 Wasserstoffatome durch Säureradikale vertreten werden. Nur mit Oxalsäure entsteht kein Säurederivat, sondern Trimorphin. Durch Erhitzen mit conc. HCl, $ZnCl_2$ oder Vitriolöl geht Morphin in das wasserärmere Apomorphin über. — Wirkt narkotisch, in gröſseren Dosen giftig.

Reaktionen des Morphins. Morphin scheidet aus Jodsäurelösung Jod ab (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 11, 238; DUPRÉ, *J.* 1863, 704). Durch colorimetrische Bestimmung des freien Jods (in $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst) soll sich das Morphin quantitativ bestimmen lassen (PROCTER, STEIN, *J.* 1871, 957). — Lässt man in eine Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes einen Tropfen Eisenchlorid einflieſsen, so entsteht eine blaue Färbung (ROBINET, PELLETIER, *A.* 5, 172). Die Färbung verschwindet beim Erwärmen und bei Zusatz von Säuren. — Die Lösung von 2—4 mg Morphin in 6—8 Tropfen Vitriolöl ver-

mischt man mit einigen Tropfen Wasser und fügt, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Es tritt eine intensive Carmoisinfärbung ein. Erhitzt man die, nicht mit Wasser versetzte, schwefelsaure Morphinlösung auf 100—150° und giefst, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelviolette Färbung (HUSEMANN, *A.* 128, 306; *J.* 1875, 981; vrgl. J. ERDMANN, *A.* 120, 189). — Beim Uebergiefsen von Morphin mit einer Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl entsteht eine violette Färbung, die später in blau und dann in schmutziggrün übergeht (FRÖHDE, *Fr.* 5, 214). — Die Lösung von Kupfervitriol in (nicht überschüssigem) Ammoniak wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt (LINDO, *Fr.* 19, 359; vrgl. NADLER, *Fr.* 13, 235). — Eine Lösung von Morphin in Vitriolöl wird durch arsensaures Natrium schmutzig violett und dann dunkelmeergrün gefärbt (TATTERSALL, *Fr.* 20, 19). — Beim Uebergiefsen eines Gemenges von 1 Thl. Morphin und 6—8 Thln. Zuckerpulver mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Färbung, die allmählich, durch Wasseranziehung, blauviolett, schmutzig blaugrün und schliefslich schmutzig gelb wird (R. SCHNEIDER, *J.* 1872, 747). — Man erwärmt Morphin mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade, zerrührt in der Masse einen kleinen Krystall Eisenvitriol, erwärmt noch eine Minute lang und giefst dann das Ganze in 2—3 ccm conc. Ammoniaks. An der Berührungsfläche beider Schichten entsteht eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht. Die Ammoniakschicht färbt sich rein blau (JORISSEN, *Fr.* 20, 422). (Codeïn zeigt diese Reaktion nicht). — Man erhitzt Morphin mit Vitriolöl auf 190—200°, bis die Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist und giefst dann tropfenweise in Wasser. Die Lösung färbt sich blau und schüttelt man sie jetzt mit Aether, so färbt sich dieser purpurfarben; schüttelt man die Lösung mit $CHCl_3$, so färbt sich das Chloroform blau (JORISSEN). — Beim Vermischen von Morphin mit Vitriolöl und festem Na_3AsO_4 entsteht eine schmutzig violette Färbung, die beim Erhitzen in dunkelgrün und schliefslich in grau übergeht (TATTERSALL, *J.* 1880, 955).

Quantitative Bestimmungen von Morphin im Opium. 8 g lufttrocknes Opiumpulver werden sechs Stunden lang mit 80 g Wasser kalt macerirt, vom Filtrat 42,5 g (= 4 g Opium) mit 12 g Alkohol (spec. Gew. = 0,83), 10 g Aether (spec. Gew. = 0,728) und 1,5 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) gemischt. Nach 24 Stunden bringt man das gefällte Morphin aufs Filter, wäscht es mit 10 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Aether, trocknet bei 100° und wägt es, indem man zum Gewichte des Morphinhydrates 0,088 g zufügt (FLÜCKIGER, *Fr.* 19, 118; MYLIUS, *J.* 1879, 791).

Morphingehalt im Opium. Im Opium von Brest fand ROUX (*J.* 1855, 717) 8,2% Morphin; DESCHARME im Opium von Amiens 16% (*J.* 1855, 727). GUIBOURT (*J.* 1862, 374) fand in bei 100° getrocknetem Opium aus Smyrna 11,7—21,5% (im Mittel 14,72%), im ägyptischen: 5,8—12,2%; im persischen: 11,4%; im französischen: 12,1 bis 22,9%; im Opium aus Algier: 12,1% Morphin. Nach PETERMANN (*J.* 1866, 704) enthält lufttrocknes Opium von Smyrna: 4,9—8,3%; französisches: 11,1—11,9%; ägyptisches: 3,4—3,9% Morphin.

Salze: DECHARME, *J.* 1863, 444. $M = C_{17}H_{19}NO_3$. — $M.HCl + 3H_2O$. Seidenartige Fasern (REGNAULT, *A.* 26, 24). Löslich in etwa 20 Thln. kalten Wassers, viel schwerer in Alkohol. Linksdrehend; in wässriger Lösung ist $[\alpha]j = -100,67—1,14.p$ (HESSE, *A.* 176, 189). Aus der Lösung in 20 Thln. kochendem Holzgeist (oder Weingeist) scheidet sich das Salz in wasserfreien Körnern oder beim langsamen Krystallisiren in kurzen, vierseitigen, rhombischen Prismen ab (HESSE, *A.* 202, 151). Es löst sich bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol. — $M.ZnCl_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Körner; krystallisirt auch mit $7H_2O$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $M.HCl.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (HINTERBERGER, *A.* 77, 205). — $(M.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser und daraus krystallisirend (LIEBIG, *A.* 26, 46). — $M.HClO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — $M.HBr + 2H_2O$. Lange Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 10, 194). — $M.HJ + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser (SCHMIDT). Hält $3H_2O$ (BAUER, *J.* 1874, 861). — $M.HJ.J_2$. Fast schwarze, federförmige Aggregate; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in heifsem Alkohol und besonders in heifsem Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 437). — BAUER stellte, aufser dieser Verbindung, noch ein Salz $M_2.3J$ dar. — $M.HJ.HgJ_2$ (GROVES, *J.* 1858, 363). — $M_2.H_2S_2O_3 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 1050 Thln. kaltem Weingeist. — $M_2.H_2SO_4 + 5H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 34).

Acetat. Glänzende, blumenkohlartige Krystallgruppen (MERCK, *A.* 24, 48). Drehungsvermögen: WILHELMY, *J.* 1850, 176; OUDEMANS, *A.* 166, 77. — Butyrat. $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_8O_2$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,215 bei 13°. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 12,5° (DECHARME). — Isovalerianat. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 476). — Laktat $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_6O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln. Spec. Gew. = 1,3574; löslich bei 13° in 10 Thln. Wasser (DECHARME). — Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,286 bei 15°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 12°; kaum löslich in Alkohol

(D.). — Tartrat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; löslich in Wasser und Alkohol (ARPPE, *J.* 1851, 468). — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte, rektanguläre Prismen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). — Morphinplatincyanür $(C_{17}H_{19}NO_3.HCy)_2.PtCy_2$. Käsiger Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{17}H_{19}NO_3.HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 214). — Mellithat $(C_{17}H_{19}NO_3)_3.C_{12}H_6O_{12}$. Kleine, feine Nadeln; unlöslich in Alkohol (KARMRODT, *A.* 81, 171).

Methylmorphin $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3(OH) + 5H_2O$. Die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J$ entsteht leicht beim Erwärmen von Morphin mit Methyljodid und Alkohol (HOW, *A.* 88, 338). — Die freie Base lässt sich nur aus dem Sulfat durch Baryt bereiten (POLSTORFF, BROOCKMANN, *B.* 13, 96). Sie bildet Nadeln (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft. Reducirt Silberoxyd. — $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$. Prismatische Nadeln (aus heißem Wasser).

Aethylmorphin. Das Jodür $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ wird durch Erhitzen von Morphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° bereitet (HOW). Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Acetyldimorphin $C_{36}H_{40}N_2O_7 = C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin mit wenig Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1038). — Gleicht dem β-Acetylmorphin. — $C_{36}H_{40}N_2O_7.2HCl.PtCl_4$.

Acetylmorphin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Entsteht in 3 Modifikationen beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäureanhydrid (WRIGHT; BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 315).

α-Modifikation. Entsteht in kleinster Menge (2—3 %) beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. Wird auch beim Erhitzen von Morphin mit 2 Thln. Eisessig gebildet (W.). — Krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit $2H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $C_{19}H_{21}NO_4.HCl + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser. Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Base als amorphe Masse. — $(C_{19}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von α-Acetylmorphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT).

β-Modifikation. Entsteht in größter Menge beim Erhitzen von 1 Mol. Morphin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Amorph; löslich in Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser äußerst löslich. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Amorph.

γ-Derivat. Entsteht (zu etwa 25 %) neben der β-Modifikation. Krystallisirt aus Aether leicht wasserfrei. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt schwer.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Diacetylmorphin $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100—140° (WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Sehr schwer löslich in NH_3 und Soda, leicht in Kalilauge. — $C_{21}H_{23}NO_5.HCl$. Krystalle. — $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Ziemlich unbeständig. Das entsprechende Chlorid zersetzt sich noch leichter (BECKETT, WRIGHT).

α-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. wasserfreiem Morphin mit 2 Thln. Buttersäure auf 130° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 16). — Krystalle (aus Aether). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl$. Syrup; erstarrt zuweilen krystallinisch. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{21}H_{25}NO_4.C_2H_5J$. Amorph (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 322).

β-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4$ scheint neben der α-Modifikation zu entstehen. Es ist amorph und wird durch Eisenchlorid gebläut.

Dibutyrylmorphin $C_{25}H_{31}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_4H_7O)_2NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin und Buttersäureanhydrid bei 140° (B., W.). — Firnissartig. Zersetzt sich viel langsamer als Diacetylmorphin, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Butyrylmorphin und Buttersäure. — $C_{25}H_{31}NO_5.HCl$. Gummi. — $(C_{25}H_{31}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{25}H_{31}NO_5.C_2H_5J$. Weiche Masse.

Acetylbutyryldimorphin $C_{40}H_{46}N_2O_8 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3.C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Morphin mit einem Gemisch aus gleichen Molekülen Essigsäure und Buttersäure (BECKETT, WRIGHT). — $C_{40}H_{46}N_2O_8.2HCl + 8H_2O$. Krystalle.

Benzoylmorphin $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_7H_5O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin und Benzoësäure bei 160° (B., W.). — Amorph. — $C_{24}H_{23}NO_4.HCl$. Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser.

Dibenzoylmorphin $C_{31}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin

und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W.); aus Morphin und Benzoylchlorid (POLSTORFF, *B.* 13, 98; WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 37, 610). — Große Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—190,5 (cor.) (B., R). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{31}H_{27}NO_5.HCl$. Amorph, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). — $(C_{31}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100° (B., R.).

Aethylderivat $C_{31}H_{27}NO_5.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Acetylbenzoylmorphin $C_{26}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus α-Acetylmorphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W.). — Krystalle. — $C_{26}H_{25}NO_5$. HCl. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $(C_{26}H_{25}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{26}H_{25}NO_5.C_2H_5J$. Krystalle (aus Alkohol).

Succinylmorphin $C_{21}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_6O_3)NO_3 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 692). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether. Das salzsaure Salz krystallisirt. — $(C_{21}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Camphorylmorphin $C_{27}H_{33}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_{10}H_{16}O_3)NO_3$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Morphin mit Camphersäure (B., W.). — $(C_{27}H_{33}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Trimorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_3$. *Bildung.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 30 g Morphin mit 30 ccm Vitriolöl und 30 ccm Wasser auf 100° (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 221). Beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 3 Thln. entwässerter Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 698). — Amorph, löslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. — Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_3$ ist ein Firniss. Liefert bei längerem Erhitzen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{102}H_{112}Cl_2N_6O_{16}.6HCl$.

Tetramorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_4$. *Bildung.* Bildet sich, wie Trimorphin (s. d.), bei 10-stündigem Erhitzen des Gemisches auf 100° (M., W.). — Amorph. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_4$ wird aus der wässrigen Lösung durch HCl in Flocken gefällt. Erhitzt man Tetramorphin längere Zeit mit conc. Salzsäure, so erhält man das Salz $C_{136}H_{152}N_8O_{24}.8HCl$. — Tetramorphin und Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 314. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2H_2SO_4$ (Sulfomorphid). Entsteht beim Erhitzen von Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure auf 150—160° (ARPPE, *A.* 55, 96; LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 359). — Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

Bromtetramorphin — s. S. 1951.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172) oder Codeïn (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 179) mit conc. Salzsäure auf 140°. Beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° (M., W.). Beim Erhitzen (20 Minuten lang) einer conc. Lösung von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung (Siedep.: 200°) auf 120—125° (MAYER, *B.* 4, 121). — *Darstellung.* Für die Darstellung empfiehlt LIEBERT (*J.* 1872, 755) eine Salzsäure von höchstens 25% anzuwenden. Man zerlegt das gebildete Salz durch $NaHCO_3$ und zieht die freie Base durch Aether aus. — Amorphe, weiße Masse; färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün. Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlensäurehaltigem. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Salze wirken stark brechenerregend. — Eine Lösung von Apomorphin in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht Aether einen Farbstoff $C_{40}H_{34}N_2O_7$ aus, den man rein erhält durch Schütteln der Aetherschicht mit Sodalösung und Fällen des alkalischen Auszuges mit HCl. Der Farbstoff fällt dann in indigoblauen Flocken nieder (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 1082). — $C_{17}H_{17}NO_2.HCl$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser.

Beim Kochen von Morphin mit conc. Salzsäure erhielten MAYER und WRIGHT, (*Soc.* 26, 215), außer Apomorphin, noch die Basen $C_{34}H_{39}ClN_2O_6$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5$, $(C_{17}H_{18}ClNO_2)_2$, $(C_{68}H_{77}ClN_4O_{12})_2$; ebenso wurden mit Chlorzinklösung, außer Apoomorphin, noch erhalten $C_{136}H_{145}ClN_8O_{20}$ und $(C_{17}H_{17}NO_2)_8$.

Diapotetramorphin $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Apomorphin, beim Erhitzen vom Morphin mit Phosphorsäure auf 180—190° (WRIGHT, *Soc.* 25, 653). Wird vom beigemengten Apomorphin durch Aether getrennt, der nur diese Base aufnimmt. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20}.8HCl$ und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Salz $C_{136}H_{146}J_2N_8O_{20}.8HJ$.

Desoxymorphin — s. 1951.

Oxydimorphin $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit auf 60° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 176); beim Behandeln von Morphin mit rothem Blutlaugensalz und Kali, $KMnO_4$ und auch beim Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft (POLSTORFF, *B.* 13, 86, 91, 92). — Mikroskopische Krystalltafeln (aus Ammoniak). Fast unlöslich in Wasser,

Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w.; leicht löslich in Natronlauge, schwerer in NH_3. Geschmacklos; nicht giftig. Schmilzt unter Zersetzung bei 245° (S.) — $C_{34}H_{36}N_2O_6.2HCl + xH_2O$. Glänzendes Krystallpulver. Ziemlich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Salzsäure (P.). — $C_{34}H_{36}N_2O_6.2HCl.PtCl_4$ (SCH.). — $C_{34}H_{36}N_2O_6.H_2SO_4 + 8H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyloxydimorphin $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3.OH)_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Morphinmethyljodid mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht das Oxyjodür $C_{34}H_{36}N_2O_6.CH_3J.CH_3(OH)$. Die freie Base wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten (POLSTORFF, *B.* 13, 93). — Undeutliches Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{34}H_{36}N_2O_6.CH_3J.CH_3(OH)$. Kleine Täfelchen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit HJ das neutrale Jodid $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3J)_2 + 4H_2O$. Kleine, vierseitige Säulen; wenig löslich in kaltem Wasser. Entsteht auch aus dem basischen Jodid und CH_3J. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2SO_4 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung des basischen Jodids in verdünnter Schwefelsäure mit Ag_2SO_4. — Blättchen; leicht löslich in heißem Wasser.

Base $C_{17}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 181). — Krystallpulver (aus NH_3). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Ammoniak löslicher als Oxydimorphin.

Nitrosomorphin (?) $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O = C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit 30 Thln. Wasser angerührtes Morphin (MAYER, *B.* 4, 122). — Gelbe Krystalle. Liefert beim Kochen mit Wasser Oxydimorphin und beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure Oxydimorphinsulfat.

Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Morphinlösung mit Chlorkalklösung (MAYER). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, NH_3; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5.2HJ$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin (WRIGHT, *Soc.* 25, 504) oder Codeïn (WRIGHT, *Soc.* 25, 151) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Farblos; amorph. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$.

2. **Codeïn** $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$ (ANDERSON, *A.* 77, 341). — *Darstellung.* Opium wird einige Male mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässrigen Lösungen mit etwas Marmor versetzt, concentrirt und durch $CaCl_2$ gefällt. Es scheidet sich mekonsaures Calcium aus, und das Filtrat giebt beim Concentriren ein Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn (GREGORY, *A.* 7, 263; ROBIQUET, *A.* 5, 106). Man zerlegt die Salze mit NH_3 und erhält dadurch das Codeïn in Lösung. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich salzsaures Codeïn ab, das man durch Kalilauge zersetzt. Das freie Codeïn wird aus wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt (ANDERSON). — Rhombische Krystalle (MILLER, *A.* 77, 381; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 547; SENARMONT, *J.* 1857, 416). Scheidet sich aus wasserfreiem Aether in kleinen, wasserfreien Krystallen ab. Spec. Gew. = 1,311—1,323 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Schmelzp.: 150° (ROBIQUET). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist $\alpha_j = -135,8°$; in Alkohol von 80% ist $\alpha_j = -137,75°$ und in $CHCl_3 = -111,5°$ (HESSE, *A.* 176, 191). — 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,28 Thle.; bei 43° 3,77 Thle.; bei 100° 5,88 Thle. (ROBIQUET). 100 Thle. wässrigen Ammoniaks lösen bei 15,5° 1,46 Thl. (ANDERSON). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Fuselöl lösen 15,68 Thle.; 100 Thle. Benzol 9,6 Thle. Codeïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Löslich in Aether (Unterschied von Morphin). — Liefert beim Erhitzen mit Kali Methylamin und Trimethylamin (ANDERSON). Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 entwickelt (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend; mit Chlorjod entsteht Dijodcodeïn. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure wandelt sich Codeïn in isomere und polymere Modifikationen um. Mit HCl entsteht Chlorcodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$, dann Apomorphin und CH_3Cl; mit HBr werden Bromcodid, Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn gebildet. Mit HJ und Phosphor entstehen verschiedene jodhaltige Basen. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, eine krystallisirte Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ und bei 70—80° die Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ (GERICHTEN, *A.* 210, 107). Durch organische Säuren oder Säureanhydride kann 1 Wasserstoffatom im Codeïn gegen Säureradikale ausgetauscht werden. Verbindet sich direkt mit Cyan. Starke Base; bläut Lackmus. — Giftig; wirkt narkotisch wie Morphin.

Reaktionen. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. — Uebergießt man Codeïn mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine blaue Lösung (HESSE, *B.* 11, 983; LINDO, *B.* 11, 997). — Giebt mit Zucker und Vitriolöl eine gleiche Färbung wie Morphin (R. SCHNEIDER).

Salze: ANDERSON. Cod = $C_{18}H_{21}NO_3$. — $Cod.HCl + 2H_2O$. Kurze Nadeln; löslich bei

15,5° in 20 Thln. Wasser. Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $\alpha_j = -108,18°$ (HESSE). — $(Cod.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Krystallkörner; löslich unter Zersetzung in heifsem Wasser. — $Cod.HJ + H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 60 Thln. kalten Wassers. — $Cod.HJ.J_2$. Trikline, violette Krystalle; im durchfallenden Lichte rubinroth (ANDERSON, *J.* 1850, 429; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 439). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cod.HJ.J_4$. Grünlichgraue, unbeständige Nadeln (JÖRGENSEN). — $Cod.HNO_3$. Kleine Prismen. — $Cod.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Rhombische Prismen. Löslich in 18 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Cod_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Rhombische Prismen; löslich in 30 Thln. kalten Wassers. In wässriger Lösung ist $\alpha_j = 101,2°$ (HESSE). — $Cod.H_3PO_4 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen oder kurze Prismen. — Oxalat $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich bei 15,5° in 30 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{18}H_{21}NO_3.CNHS$. Nadeln.

Cyanid $C_{18}H_{21}NO_3(CN)_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Cyangas in eine conc. alkoholische Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. Die Lösung scheidet beim Verdunsten Codeïn ab. Verbindet sich mit Säuren zu schwerlöslichen Salzen, die sich rasch zersetzen unter Entwickelung von NH_3 und CNH (ANDERSON).

Chlorcodeïn $C_{18}H_{20}ClNO_3 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von $KClO_3$ in eine auf 65—70° erwärmte salzsaure Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Silberglänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 170° (GERICHTEN, *A.* 210, 114). Wenig löslich in Aether und heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$, die verschieden ist von der S. 1951 beschriebenen (G.). — $(C_{18}H_{20}ClNO_3HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{20}ClNO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kurze Prismen.

Bromcodeïn $C_{18}H_{20}BrNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt in Wasser suspendirtes Codeïn so lange mit Bromwasser, bis der entstehende Niederschlag von Bromcodeïndibromid nur noch langsam in Lösung geht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Theil des Bromcodeïnsalzes aus; den Rest gewinnt man durch Verdunsten. Das Salz wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Stehen der Lösung krystallisirt dann allmählich freies Bromcodeïn aus (GERICHTEN, *A.* 210, 111). — Krystallisirt aus wässrigem Alkohol mit $^1/_2$ oder $1^1/_2H_2O$ in Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (G.). Sehr leicht löslich in NH_3; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{18}H_{20}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, unlöslicher Niederschlag. — $C_{18}H_{20}BrNO_3.HBr + H_2O$. Kleine Prismen.

Tribromcodeïn $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und überschüssigem Bromwasser (ANDERSON). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet amorphe Salze. — $(C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Braungelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HBr$. Amorphes, gelbes Pulver, wenig löslich in Wasser.

Dijodcodeïn $C_{18}H_{19}J_2NO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Chlorjod (BROWN, *A.* 92, 325). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_{18}H_{19}J_2NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Nitrocodeïn $C_{18}H_{20}N_2O_5 = C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$. *Darstellung.* Man trägt Codeïn in erwärmte (nicht kochende) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) ein, erwärmt einige Zeit und fällt mit NH_3 (ANDERSON). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Aether und siedendem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, unlösliches Pulver. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Aethylcodeïn. Das Jodür $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5J$ wird durch Erhitzen von Codeïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° dargestellt (HOW, *A.* 88, 339). — Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Ag_2O liefert es die stark alkalische, freie Base $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5(OH)$. Dieselbe geht beim Abdampfen der wässrigen Lösung in Aethocodeïn $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5$ über, welches sich sehr energisch mit Methyljodid verbindet. Das entstandene Additionsprodukt $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5.CH_3J$ liefert mit Ag_2O eine Base, die beim Erhitzen auf 130° in das Phenanthrenchinonderivat $C_{15}H_{10}O_2$ und Methyläthylpropylamin zerfällt (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1486). $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$.

Aethylbromcodeïn. Bromcodeïn verbindet sich bei 100° mit Aethyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5(OH)$ abscheidet, welche beim Abdampfen der wässrigen Lösung in das in langen Nadeln krystallisirende Aethobromcodeïn $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5$ übergeht. Dieses löst sich leicht in Säuren und wird aus dieser Lösung durch freie und kohlensaure Alkalien gefällt. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH)$ abscheidet. Letztere liefert

beim Erhitzen ein Derivat des Phenanthrenchinons $C_{15}H_9BrO_2$ (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1485). $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_9BrO_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$.

Acetylcodeïn $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1031). — Krystalle. Wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wenig löslich in NH_3 und Soda, leichter in Kalilauge. Wird von kochendem Wasser nur langsam verseift. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 318). — $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl]_2.PtCl_4$.

Butyrylcodeïn $C_{22}H_{27}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und Buttersäure oder Buttersäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 15). — Amorph. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 321).

Benzoylcodeïn $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus Codeïn und Benzoësäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{25}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{25}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Succinylcodeïn $C_{22}H_{25}NO_6 + 5H_2O = C_{18}H_{20}(C_4H_5O_3)NO_3 + 5H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 689). — Krystalle (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig; das Baryumsalz wird durch CO_2 völlig zersetzt. — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl + H_2O$. Krystalle, mäßig löslich in Wasser. — $(C_{22}H_{25}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Camphorylcodeïn $C_{28}H_{35}NO_6 + 4H_2O = C_{18}H_{20}(C_{10}H_{15}O_3)NO_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Aus Codeïn und Camphersäure bei 180° (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol); scheidet sich aus Alkohol von 80% mit $3H_2O$ aus. — $C_{28}H_{35}NO_6.HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus wässrigem Alkohol). — $(C_{28}H_{35}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Dicodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3.H_2O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Schwefelsäure (ANDERSON) oder mit Phosphorsäure auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 696). — Wird aus der Lösung der Salze durch Soda sofort gefällt (während Codeïn erst nach einiger Zeit ausfällt) als ein amorphes Pulver. Kann auch (aus Aether) krystallisirt erhalten werden (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 312). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure das Salz $C_{72}H_{88}ClN_4O_{11}.4HCl$. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O)_2$. Krystalle.

Acetyldicodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_2$. Amorph. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O)_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Tricodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Codeïn mit Schwefelsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 507) oder von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink (WRIGHT, *Soc.* 27, 101). — Amorph; löslich in Aether und Alkohol. Bildet amorphe Salze. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure Apocodeïn.

Tetracodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Phosphorsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit $ZnCl_2$ (?) (WRIGHT, *Soc.* 27, 107). Wird am leichtesten rein erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von wasserfreiem Codeïn in Benzol mit trocknem Natriumalkoholat (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 324). — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Das salzsaure Salz ist amorph; zerfließlich.

Acetyltetracodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_4$. Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Tartryltetracodeïn (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Weinsäure auf 180—190° (B., W., *Soc.* 28, 695). — Unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Chlorocodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Bei 12—15stündigem Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 10—15 Thln. conc. Salzsäure auf dem Wasserbade (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 364). $C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = C_{18}H_{20}ClNO_2 + H_2O$. Man verdunstet im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit $NaHCO_3$, wäscht den Niederschlag mit NH_3 und reinigt ihn durch Lösen in HCl und fraktionnirtes Fällen mit $NaHCO_3$. — Amorph; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in HCl und Codeïn. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° tritt

Spaltung in Methylchlorid und Apomorphin ein. — $C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl$. Amorph. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Codeïn mit PCl_5 in der Kälte (GERICHTEN, *A.* 210, 107). — *Darstellung.* Man trägt bei 120° getrocknetes, fein pulverisirtes Codeïn in überschüssiges Phosphorpentachlorid ein, das mit dem fünffachen Gewicht $POCl_3$ übergossen ist. Durch Schütteln des kalt gehaltenen Gemisches bewirkt man völlige Lösung des Codeïns; dann wird in viel Wasser gegossen und die Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen. Der anfangs gebildete Niederschlag geht dann größtentheils in Lösung; man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und trocknet den Niederschlag über H_2SO_4. Er wird erst aus absol. Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmilzt bei 147—148° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn. Schwache Base. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wird bei 100° braunschwarz.

Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn in der Wärme (GERICHTEN). — *Darstellung.* Man zerreibt (1 Mol.) Codeïn (bei 110° getrocknet) mit (2—3 Mol.) PCl_5, trägt das Gemisch in $POCl_3$ ein und erhält es auf 60—70°. Dann wird die Masse vorsichtig in Wasser gegossen, die stets kalt gehaltene Flüssigkeit mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man löst ihn dann in möglichst wenig HCl, concentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade, krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus Wasser um und zerlegt es durch NH_3. Die freie Base wird über H_2SO_4 getrocknet und aus absol. Alkohol umkrystallisirt. — Derbe, diamantglänzende, rhombische (?) Prismen. Schmilzt bei 196—197° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als salzsaures Codeïn. Bei 160—170° zersetzt es sich unter Abgabe von HCl. — $(C_{18}H_{19}Cl_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser).

Bromocodid $C_{18}H_{20}BrNO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn, beim Erwärmen von Codeïn mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) auf 100° (WRIGHT, *J.* 1871, 777). Man fällt die Lösung mit Soda und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Bromtetracodeïn ungelöst lässt. — Sehr unbeständig. — $C_{18}H_{20}BrNO_2.HBr$. Gummiartig.

Desoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$. *Bildung.* S. Bromocodid. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Färbt sich rasch an der Luft. — $C_{18}H_{21}NO_2.HBr$. Kleine Krystalle.

Bromtetracodeïn $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$. *Bildung.* S. Bromocodid — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Salz $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}.4HBr$ wird durch Fällen mit conc. Säure erhalten. Behandelt man das rohe Bromtetracodeïn mit starker Salzsäure, so fällt salzsaures Chlortetracodeïn $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12}.4HCl$ aus. Durch Einwirkung von HBr entstehen aus Bromtetracodeïn Methylbromid und Bromtetramorphin $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$. Dieses giebt mit Salzsäure erst die Verbindung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12}.4HCl$ und dann Chlortetracodeïn.

Base $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$. *Bildung.* Aus Bromcodeïn und PCl_5 (GERICHTEN, *A.* 210, 113). Man verfährt wie bei der Darstellung der Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (S. oben). — Derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht allmählich eine grünbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau und auf Zusatz von Alkali grün wird. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{19}ClBrNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben Flocken bestehend.

Desoxymorphin $C_{17}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben $CH_3.Br$ und Bromtetramorphin, bei der Einwirkung von HBr auf Bromcodeïn (WRIGHT). — Gleicht ganz dem Desoxycodeïn.

Codeïn und HJ. Durch Erhitzen von Codeïn mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entsteht das Salz $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12}.4HJ$ und bei 110—115°: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}.4HJ$. Diese Salze liefern mit Soda oder Wasser: $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$ und $C_{68}H_{80}N_4O_{10}.4HJ$. Letztere Verbindung wird von HJ in $C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22}.4HJ$ übergeführt. Bei 135° entsteht aus Codeïn, HJ und Phosphor: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6.4HJ$, aus welchem $C_{68}H_{88}N_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{89}JN_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{108}J_3N_4O_{16}.4HJ$ sich darstellen lassen (WRIGHT).

Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Bei 15 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit einer überschüssigen, concentrirten Chlorzinklösung auf 170—180° (MATTHIESSEN, BURNSIDE, *A.* 158, 131). Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Apocodeïn aus. — Amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$; fast unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{19}NO_2.HCl$. Amorph; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

3. **Hydrocotarnin** $C_{12}H_{15}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 326). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ mit Zink und Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 577); entsteht, neben etwas Mekonin, beim Behandeln von Narkotin mit Zn und HCl; auch bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und H_2SO_4 entsteht etwas Hydrocotarnin (B., W.). — *Darstellung.* Aus Opium — s. Thebaïn. Aus Cotarnin. Man trägt Zinkgranalien in eine verdünnte, kalte, salzsaure Lösung von Cotarnin ein, übersättigt nach einigen Tagen mit NH_3 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (H.); 55° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung intensiv carmoisinroth und zuletzt schmutzig rothviolett. Wird von Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) in Cotarnin zurückverwandelt. Mit Brom entstehen Mono- und Tribromhydrocotarnin. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (B., W., *Soc.* 29, 170).

Salze: HESSE. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — $C_{12}H_{15}NO_3.HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ Krystalle; viel weniger in Wasser löslich als das salzsaure Salz (Reindarstellung von Hydrocotarnin) (WRIGHT, *Soc.* 32, 529). — $C_{12}H_{15}NO_3.HJ$. Kurze, gelbliche Prismen. Löslich bei 18° in 50,6 Thln. Wasser.

Aethylhydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 165). Die Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Hydrocotarnin mit C_2H_5J und absolutem Alkohol auf 100°. Sie bildet Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen. Durch Schütteln mit Ag_2O erhält man daraus das stark alkoholische Aethylhydrocotarnin. Dasselbe giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. — Carbonat $(C_{12}H_{15}NO_3)_2.CH_2O_3 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Bromwasser in eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsaurem Hydrocotarnin. Beim Behandeln von Bromcotarnin mit Zink und Salzsäure (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—78° (cor.). — $(C_{12}H_{14}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{12}H_{14}BrNO_3.HBr$. Krystalle.

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das HBr-Salz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von bromwasserstoffsaurem Cotarnin mit Brom (WRIGHT).

4. **Thebaïn** $C_{19}H_{21}NO_3$ (ANDERSON, *A.* 86, 184; HESSE, *A.* 153, 61). *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins (nach GREGORY) wird mit NH_3 versetzt. Hierdurch fallen Narkotin und Thebaïn nieder, während Narceïn gelöst bleibt. Den Niederchlag löst man in Alkohol und krystallisirt das zunächst sich ausscheidende Narkotin wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden verdunstet, der Rückstand mit heißer verdünnter Essigsäure behandelt und die saure Lösung mit Bleiessig bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Narkotin gefällt, während Thebaïn in Lösung bleibt (ANDERSON). — Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst, die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung, unter Umrühren, in überschüssige Natronlauge gegossen. Hierdurch werden Thebaïn, Papaverin u. a. Basen gefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit HCl neutralisirt, mit NH_3 gefällt und die Flüssigkeit durch Schütteln mit $CHCl_3$ von den freien Basen (Codeïn, Lanthopin, Mekonidin u. a.) befreit. Der Niederschlag von Thebaïn u. s. w. wird mit wässrigem Weingeist erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und hierauf mit dem dreifachen Volumen kochenden Wassers versetzt. Man verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf 50°, filtrirt das Gemenge von Papaverin und Narkotin ab und fällt aus dem Filtrate, durch pulverisirte Weinsäure, Thebaïnditartrat. Das Filtrat von diesem Salze wird in der Wärme, genau mit NH_3 neutralisirt, und nach dem Erkalten mit 3% vom Gewicht des Filtrates an $NaHCO_3$ versetzt. Nach 8 Tagen gießt man die Flüssigkeit ab, fällt mit NH_3 und behandelt die Lösung und den Niederschlag mit Benzol. Aus der Benzollösung scheiden sich zunächst Cryptopin und Protopin ab. Schüttelt man dieselbe dann mit Natriumdicarbonatlösung, so fällt Laudanosin nieder und leitet man endlich in die Benzollösung Salzsäuregas, so entsteht eine Fällung von salzsaurem Hydrocotarnin (HESSE, *A. Spl.* 8, 262). Das Thebaïnditartrat krystallisirt man aus heißem Wasser um. — Blätter (aus wässrigem Alkohol), Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 193° (H.). Nicht sublimirbar. Geschmacklos. Spec. Gew. = 1,282—1,305 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist $\alpha_j = -218,64°$ bei 15° (HESSE, *A.* 176, 196). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 140 Thln. Aether bei 10° (H.). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 1,67 Thle., und 100 Thle kaltes Benzol 5,27 Thle. Thebaïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Etwas löslich in NH_3 und Kalkmilch. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Wird durch verdünnte Mineralsäuren, schon in der

Kälte, leicht zersetzt. Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so geht es in das isomere Thebenin und durch concentrirte Säure in Thebaïcin über. Sehr giftig (BAXT, *J.* 1867, 525). — Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 652.

Salze: HESSE. Th = $C_{19}H_{21}NO_3$. — Th.HCl + H_2O. Grofse, rhombische Prismen. Löst sich bei 10° in 15,8 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: α_j = — (168,32—2,33. p) (HESSE, *A.* 176, 197). — $(Th.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangefarbene Prismen umsetzt. — Oxalat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10°; sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Grofse Prismen, löslich bei 20° in 44,5 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser. — Mekonsaures Salz $(C_{19}H_{21}NO_3)_2$. $C_7H_4O_7 + 6H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser.

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Thebaïn mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) auf, giebt dann das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und krystallisirt das nach 2 Tagen ausgeschiedene salzsaure Thebenin aus essigsäurehaltigem Wasser um (HESSE). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe (charakteristisch). Oxydirt sich leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali. Wird durch Säuren rasch in Thebaïcin verwandelt. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O$. Grofse Blätter; löslich in 100 Thln. kalten Wassers. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Sehr lange Prismen. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2$. $H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{19}H_{21}NO_3$. $C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen; etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thebaïcin. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Thebaïn oder Thebenin mit starker Salzsäure (HESSE). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Aether, Benzol; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe. Die Salze sind amorph.

5. **Pseudomorphin** $C_{17}H_{19}NO_4 + 4H_2O$ (HESSE, *A.* 141, 87; *A. Spl.* 8, 267). *Darstellung.* Findet sich im salzsauren Morphin, wenn dieses nach dem GREGORY'schen Verfahren bereitet wird. Man löst dasselbe in Alkohol und fällt durch NH_3 Morphin aus. Das Filtrat wird mit HCl schwach übersättigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung mit NH_3 gefällt. Man löst den Niederschlag in Essigsäure und versetzt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis dieselbe eben noch sauer reagirt. Hierdurch wird nur Pseudomorphin gefällt (HESSE, *A.* 141, 87). — Wird aus einer heifsen, verdünnten Lösung des salzsauren Salzes durch Seignettesalz in glänzenden Schüppchen gefällt. Aus concentrirten Lösungen mit NH_3 gefällt, hält es nur $1H_2O$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung. Leicht löslich in Kalilauge, etwas löslich in Kalkmilch, wenig in wässrigem Ammoniak, sehr leicht in alkoholischem. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe und in concentrirter Salpetersäure mit intensiv orangerother Farbe, die bald in gelb übergeht. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Reduktionsmittel (SO_2, H_2S, Zink) wirken nicht ein. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Linksdrehend; für das (wasserhaltige) salzsaure Salz ist in wässriger Lösung α_j = — (114,76—4,96. p) und in der Lösung von (11 Mol.) NaOH: α_j = — 198,86° (HESSE, *A.* 176, 195). — Ps.HCl + H_2O. Krystallpulver; löslich bei 20° in 70 Thln. Wasser. — $(Ps.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Ps.HJ + H_2O. Kleine Prismen; löslich bei 18° in 793 Thln. Wasser. — $Ps_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; löslich bei 20° in 422 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. — $Ps_2.H_2Cr_2O_7 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich bei 18° in 1090 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol.

Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_4)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Prismen bestehend. Löslich bei 20° in 1940 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_4.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 429 Thln. Wasser.

6. **Codamin** $C_{20}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 56; *A. Spl.* 8, 280). *Darstellung.* Bleibt in der alkalischen Lösung wenn der wässrige Opiumauszug durch Kalk oder Soda gefällt wird. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure und neutralisirt die essigsaure Lösung genau mit NH_3, wodurch Lanthopin gefällt wird. Man filtrirt dasselbe ab und fällt durch mehr NH_3 Codamin u. s. w. Der Niederschlag, in Aether gelöst, giebt erst eine Krystallisation von Laudanin und dann von Codamin. Man reinigt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Mekonidin zerstört wird und isolirt es dann durch NH_3 und Aether. Es wird aus Aether umkrystallisirt. — Grofse, sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr leicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. Frisch gefälltes Codamin löst sich in Alkalien, besonders leicht in Kalilauge. Löst sich in concentrirter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe und in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit grünlichblauer Farbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün.

— Bildet amorphe Salze. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

7. **Laudanin** $C_{20}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A. Spl.* 8. 272). *Darstellung.* Siehe Codamin. Das ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natron versetzt. Hierdurch wird beigemengtes Cryptopin gefällt. Das alkalische Filtrat fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt durch KJ Laudaninsalz, das man durch NH_3 zerlegt. Das freie Laudanin wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 153, 53). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 166°. Spec. Gew. = 1,2555 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löslich bei 18° in 647 Thln. Aether. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2, ist $\alpha_j = -13,5°$ (HESSE, *A.* 176, 201). Wird aus den Salzen durch Kali und Natron in amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Kann durch $CHCl_3$ aus der ammoniakalischen, aber nicht aus der kalischen Lösung ausgezogen werden. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiver Rosafarbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Wird von Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Geschmacklos; die Salze schmecken bitter. Giftig; das salzsaure Salz wirkt wie Strychnin. Reagirt alkalisch. Verbindet sich auch mit Basen; bildet mit Kali eine krystallisirte Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Kalilauge löst. — L = $C_{20}H_{25}NO_4$. — $L.HCl + 6H_2O$. Warzen; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kochsalzlösung. Inaktiv. — $(L.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $L.HBr + 2H_2O$. Warzen; löst sich bei 20° in 29 Thln. Wasser. — $L.HJ + H_2O$. Krystallpulver; löslich bei 15° in 500 Thln. Wasser; unlöslich in Jodkaliumlösung. — $L_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. — Dioxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 110°. Löslich bei 15° in 45,7 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; Schmelzp.: 100°. Löst sich bei 15° in 20,6 Thln. Wasser.

8. **Laudanosin** $C_{21}H_{27}NO_4$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 321). *Darstellung.* Siehe Thebaïn (S. 1952). Unterscheidet sich vom Thebaïn und Cryptopin durch seine gröfsere Löslichkeit in Aether. Zur Reinigung löst man es in Essigsäure, fällt mit KJ und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn; äufserst leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich bei 16° in 19,3 Thln. Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit braunrother Farbe, die bei 150° grün und dann bleibend dunkelviolett wird. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr schwach bitter; die Salze schmecken äufserst bitter. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol und bei p = 2 (t = 15°) ist $\alpha_j = +103,23°$. In salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei p = 2 und t = 22,5° ist $\alpha_j = +108,41°$ (HESSE, *A.* 176, 202). — $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{27}NO_4.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{27}NO_4.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser.

9. **Mekonidin** $C_{21}H_{23}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 47). *Darstellung.* Siehe Thebaïn. Die Chloroformlösung des Lanthopins, Mekonidins u. s. w. wird mit Essigsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit NH_3 genau neutralisirt und dadurch Lanthopin ausgefällt. Das Filtrat übersättigt man mit Kali und schüttelt wiederholt mit Aether. In die ersten Aetherauszüge geht vorzugsweise das Codeïn über. Die späteren Aetherauszüge liefern bei langsamem Verdunsten Krystalle von Laudanin. Die Mutterlauge davon wird mit Natriumdicarbonatlösung geschüttelt und liefert dann, bei weiterem Verdunsten, Codeïn. Die letzte Mutterlauge wird mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, die Lösung mit NaCl gesättigt, der Niederschlag von salzsaurem Mekonidin durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit NaCl gereinigt und endlich durch überschüssiges $NaHCO_3$ zerlegt. — Bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich schwer in NH_3, leicht in Natronlauge. Kann aus der Lösung in Natron durch Aether nicht ausgezogen werden, wohl aber aus der Lösung in NH_3 oder Kalk. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt, unter Rothfärbung. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag, der sich bald röthet.

10. **Papaverin** $C_{21}H_{21}NO_4$ (MERCK, *A.* 66, 125; 73, 50; ANDERSON, *A.* 94, 235; HESSE, *A.* 153, 75; *A. Spl.* 8, 289). *Darstellung.* Siehe Thebaïn. Der Niederschlag von Papaverin und Narkotin wird in überschüssiger Oxalsäure gelöst und dadurch Papaverindioxalat gefällt; aus dem Filtrate schlägt man durch NH_3 das Narkotin nieder. Das Papaverindioxalat wird aus Wasser umkrystallisirt, durch $CaCl_2$ zerlegt und dann mit NH_3 freies Papaverin daraus abgeschieden, das man aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Prismen. Schmelzp.: 147° (H.).

Spec. Gew. = 1,308—1,337 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aceton; ziemlich leicht in heifsem Benzol. Löslich bei 10° in 258 Thln. Aether (H.). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% und bei p = 2, t = 15° ist α_j = —4°. Das salzsäure Salz ist inaktiv (HESSE, *A.* 176, 198). Löst sich in kaltem Vitriolöl ohne Färbung; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelviolett. Beim Erhitzen von Papaverin mit Aethyljodid und Alkohol entsteht nur jodwasserstoffsaures Papaverin (HOW, *A.* 92, 336). Entwickelt, beim Behandeln mit einer alkalischen Chamäleonlösung, die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). — Nicht giftig; wirkt schlafmachend (BAXT, *J.* 1867, 525).

Salze: HESSE. Pa = $C_{21}H_{21}NO_4$. — Pa.HCl. Rhombische Säulen (KOPP, *A.* 66, 127). Löslich bei 18° in 37,3 Thln. Wasser (H.). — $(Pa.HCl)_2.HgCl_2$. Rhombische Blättchen. — $(Pa.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag, aus Prismen bestehend. — Pa.HJ. Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (HOW, *A.* 92, 336). — $Pa.HJ.J_2$. Purpurrothe, rektanguläre Prismen (ANDERSON; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 441). — $Pa.HJ.J_4$. Dünne, röthliche Nadeln (aus Alkohol) (ANDERSON). — $Pa.HNO_3$. Grofse Prismen (HESSE; MERCK). — Dioxalat $C_{21}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol; löslich bei 10° in 388 Thln. Wasser. — Saures mekonsaures Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4.C_7H_4O_7 + H_2O$. Kleine Prismen (aus Weingeist). Schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser.

Brompapaverin $C_{21}H_{20}BrNO_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen von salzsaurem Papaverin mit Bromwasser (ANDERSON). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}BrNO_4.HBr$. Krystallpulver (aus siedendem Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Nitropapaverin $C_{21}H_{20}N_2O_6 + H_2O = C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Papaverin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) zum Kochen. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Nitropapaverin, das man durch NH_3 zerlegt. Die freie Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Na_2SO_4 versetzt und das gefällte Sulfat durch NH_3 zerlegt (HESSE, *A. Spl.* 8, 292; vrgl. ANDERSON). — Blassgelbe, zarte Prismen (aus wässrigem Alkohol). Färbt sich am Lichte sehr rasch gelb. Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 12° in 3100 Thln. Aether (H.). Schwer löslich in Essigsäure und in kochendem Benzol. Löst sich in Vitriolöl bei 150° mit schmutzig dunkelbrauner Farbe.

Salze: HESSE. Pn = $C_{21}H_{20}N_2O_6$. — $Pn.HCl + 1^1/_2H_2O$. Blassgelbe, seideglänzende, zarte Prismen. Löslich bei 16° in 288 Thln. Wasser. — $(Pn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Pn.HJ. Gelbe, kleine Blättchen und kurze Prismen. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pn.HNO_3 + H_2O$. Kleine Prismen, etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Pn_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Zarte, blassgelbe Prismen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — Dioxalat $C_{21}H_{20}N_2O_6.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

11. **Lanthopin** $C_{23}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A.* 153, 57; *A. Spl.* 8, 271). *Darstellung.* Siehe Mekonidin. Das Lanthopin wird mit Alkohol ausgekocht, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit NaCl gefällt, das salzsaure Salz durch NH_3 gefällt und die freie Base aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt gegen 200°. Kaum löslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Essigsäure. Wird aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, noch ehe die Lösung neutral reagirt. Löslich in Kalilauge und Kalkmilch, aber nicht in NH_3. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos und wird bei 150° bräunlich gelb. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber gallertartig aus. — $C_{23}H_{25}NO_4.HCl + 6H_2O$. Aeufserst dünne Krystalle. — $(C_{23}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbes, unlösliches Krystallpulver.

12. **Protopin** $C_{20}H_{19}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 318). *Darstellung.* Siehe Cryptopin. Die Mutterlauge vom Cryptopindioxalat wird mit NH_3 und Aether behandelt, der Aether mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung mit conc. Salzsäure vermischt. Die körnigen, schweren Krystalle des salzsauren Protopins werden durch Schlemmen von beigemengtem Cryptopinsalz befreit und durch NH_3 zerlegt. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in Aether, mäfsig leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Etwas löslich in NH_3, unlöslich in Kalilauge. Frisch gefälltes Protopin löst sich in Aether, scheidet sich aber aus dieser Lösung bald in charakteristischen, sehr kleinen, warzenförmig vereinigten Prismen ab. Löst sich in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet rhombische Prismen, die sich sehr schwer in Wasser und gar nicht in Salzsäure lösen.

13. **Cryptopin** $C_{21}H_{23}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 299; vrgl. T. u. H. SMITH, *J.* 1867, 523). — *Darstellung.* Aus dem Filtrat von der Darstellung des Thebaïnditartrates S. 1952 werden Cryptopin und Protopin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und durch conc. Salzsäure gefällt. Die gefällten salzsauren Salze zerlegt man durch NH_3 und behandelt die freien Basen mit überschüssiger Oxalsäure. Dadurch wird Cryptopindioxalat gefällt, das man mit NH_3 zerlegt. Das freie Cryptopin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Kurze, sechsseitige, Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 217°. Spec. Gew. = 1,351 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Frisch gefälltes Cryptopin löst sich etwas in Aether, scheidet sich aber aus der Lösung, nach einiger Zeit, in kleinen Rhomboëdern ab. Das getrocknete Cryptopin ist unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn, leichter in $CHCl_3$. Inaktiv, sowohl in salzsaurer Lösung, als in $CHCl_3$ gelöst (HESSE, *A.* 176, 200). Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bei 150° schmutziggrün wird. Die alkoholische Cryptopinlösung reagirt stark alkalisch. Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber anfangs gallertartig ab.

Cr = $C_{21}H_{23}NO_5$. — $Cr.HCl + 6H_2O$. Zarte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, äufserst wenig in Salzsäure oder NaCl. Wird die salzsaure Lösung des Salzes bei niederer Temperatur mit NaCl versetzt, so scheidet sich ein Salz mit $5H_2O$ aus. — $Cr.HCl.HgCl_2 + H_2O$. Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Cr.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Wird beim Fällen in der Kälte in fast weifsen Nädelchen erhalten. Aus warmen, nicht zu concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz in blassgelben, äufserst zarten Prismen ab, die nur $1H_2O$ enthalten. — $Cr_2.H_2Cr_2O_7$. Gallertartiger, aus zarten, gelben Prismen bestehender Niederschlag. — **Dioxalat** $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_2O_4$. Krystallpulverr. Löslich bei 12° in 330 Thln. Wasser; fast unlöslich in Alkohol. — **Ditartrat** $C_{21}H_{23}NO_5 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 10° in 167 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_{21}H_{23}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Prismen (als Alkohol). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrocryptopin $C_{21}H_{22}N_2O_7 = C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$. *Darstellung.* Man erwärmt 8 Stunden lang 1 Thl. Cryptopin mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) auf 50—60°, zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3 und reinigt das freie Nitrocryptopin durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit NH_3 (HESSE). — Dunkelgelbes Pulver, aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzp.: 185°. In kochendem Alkohol und Aether leichter löslich als Cryptopin; leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, etwas löslich in NH_3. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Reagirt alkalisch. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl + 3H_2O$. Scheidet sich gelatinös aus und trocknet zu einer gelben, hornartigen Masse aus. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4 + 10H_2O$. Fällt aus heifsen Lösungen als dunkelgelbes Krystallpulver aus. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HNO_3$. Zarte Prismen; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser; unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — **Oxalat** $(C_{21}H_{22}N_2O_7)_2.C_2H_2O_4 + 12H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Prismen (aus kochendem Alkohol). Löslich bei 16° in 148 Thln. Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. — **Dioxalat** $C_{21}H_{22}N_2O_7.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine, dünne, blassgelbe Prismen.

14. **Narkotin (Opianin)** $C_{22}H_{23}NO_7$. *Darstellung.* Findet sich frei im Opium und kann daraus durch Auskochen mit Aether gewonnen werden (ROBIQUET, *A.* 5, 84). In den wässrigen Opiumauszug geht das Narkotin meist nur zum kleinsten Theile über; je nach der Natur der anderen Opiumbestandtheile kann aber auch alles Narkotin in dem wässrigen Auszug enthalten sein. Durch Behandeln des Opiums mit verdünnter Salzsäure wird alles Narkotin in Lösung gebracht und kann dann durch Soda, Kalk u. s. w. gefällt werden. Hat man es mit Papaverin (s. d.) gemengt erhalten, so entfernt man das meiste Papaverin durch Oxalsäure. Das Filtrat von Papaverindioxalat wird mit NH_3 gefällt, noch einmal durch Lösen in heifsem Wasser, unter Zusatz von ($^1/_3$ seines Gewichtes) Oxalsäure, von einem Rest an Papaverin befreit, dann mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A. Spl.* 8, 284). — Lange Nadeln oder rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 511). Schmelzp.: 176° (HESSE). Spec. Gew. = 1,374—1,395 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 85%) lösen bei Siedehitze 5 Thle. und 1 Thl. in der Kälte; 100 Thle. Aether (spec. Gew. — 0,735) lösen in der Kälte 0,77 Thle. und bei Siedehitze 2,1 Thl. (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 214). 1 Thl. Narkotin löst sich bei 16° in 166 Thln. Aether (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,325 Thl. und 100 Thle. kaltes Benzol 4,614 Thle. (KUBLY) (Trennung des Narkotins von dem in Benzol unlöslichen Morphin). Ist in neutraler Lösung linksdrehend, in saurer rechtsdrehend. Für die Lösung in Chloroform ist α_j = —207,35°; für die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei p = 2 ist α_j = +47,0°; in 80procentigem Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol. HCl ist α_j = +104,54° (HESSE, *A.* 176, 192). Unlöslich in kalter Kalilauge oder Kalkmilch, äufserst wenig löslich in Ammoniak. Giebt beim Kochen mit conc. Kalilauge eine in

Wasser leicht lösliche, unbeständige Kaliverbindung (WÖHLER, *A.* 50, 25). Löst sich in kochender Kalkmilch und noch leichter in kochendem Barytwasser, ohne beim Erkalten auszufallen. Auch durch Aether wird dieser Lösung kein Narkotin entzogen; setzt man aber Salmiak hinzu, so wird Narkotin gefällt (HESSE). Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orangeroth, dann carmoisinroth und beim Kochen der Schwefelsäure schmutzig rothviolett (HUSEMANN, *A.* 128, 309; HESSE). Löst sich in Vitriolöl, das mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, mit dunkelrother Farbe (COUERBE, *A.* 17, 174). Das Narkotin enthält 3 Methylgruppen, welche beim Erhitzen von Narkotin mit Salzsäure als Methylchlorid austreten. Man erhält, auf diese Weise, nach einander Dimethylnornarkotin, Methylnornarkotin und endlich Nornarkotin. Mit Jodwasserstoffsäure treten sofort alle 3 Methylgruppen als CH_3J aus (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 60). Kocht man Narkotinsuperjodid $C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2$ mit Alkohol, so tritt Spaltung in Opiansäure und Methyltarkoninsuperjodid ein. Bei 6—7stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° zerfällt Narkotin, zum Theil, in Mekonin und Hydrocotarnin. $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3$ (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 583). Beim Erhitzen mit Wasser auf 240—260° wird Trimethylamin gebildet (REYNOSO, *J.* 1852, 321). Auch beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen aus Narkotin nur Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Bei längerem Kochen mit Baryt entweicht Methylamin und man erhält Mekonin (B., W.). Beim Erhitzen mit Kali auf 220° erhält man Trimethylamin (WERTHEIM, *A.* 73, 208). Beim Schmelzen mit Kali wird Methylnormekonin $C_9H_8O_4$ gebildet. Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Cotarnin und Opiansäure gebildet (WÖHLER, *A.* 50, 1) und daneben etwas Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Platinchlorid). Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird aller Stickstoff als NH_3 erhalten (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). Viel weniger giftig als Morphin. Die Salze krystalliren meist schlecht oder gar nicht.

$Nr = C_{22}H_{23}NO_7$. — Nr.HCl (ROBIQUET, *A.* 5, 85; REGNAULT, *A.* 26, 28). Liefert beim Umkrystalliren aus heifsem Wasser basische Salze: $Nr_6.HCl$ und $Nr_7.HCl$ (seideglänzende Fäden) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 164). — $(Nr.HCl)_2.Hg.Cl_2$. Kleine Krystalle; unlöslich in Wasser (HINTERBERGER, *A.* 82, 311). — $(Nr.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag (HESSE, *A. Spl.* 8, 288; vrgl. Blyth, *A.* 50, 32). — $Nr.HJ.J_2$. Hellbraungelber Niederschlag; ziemlich leicht in Alkohol löslich und daraus in schwarzen, rhombischen Tafeln krystallisirend (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 442). — $Nr_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Das Dioxalat und Ditartrat sind in Wasser sehr leicht löslich (HESSE).

Aethylnarkotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Narkotin mit absolutem Alkohol und überschüssigem Aethyljodid auf 100° (BECKETT, *Soc.* 29, 167). Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylnarkotin erhalten, das stark alkalisch reagirt, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Alkohol und Narkotin zerfällt. — $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$. Amorph, löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, theilweise zersetzt.

Dimethylnornarkotin $C_{21}H_{21}NO_7$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 62 u. 67); beim Erwärmen von Narkotin mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 100° (ARMSTRONG, *A.* 159, 388; vrgl. GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 360). — Amorph; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol; wenig löslich in NH_3, unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch Wasser theerartig gefällt.

Methylnornarkotin $C_{20}H_{19}NO_7$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch Wasser körnig gefällt.

Nornarkotin $C_{19}H_{17}NO_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narkotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph; farblos. Bräunt sich rasch an der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak, Kali und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in conc. Salzsäure durch Wasser körnig gefällt.

Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Opiansäure, bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 19), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 36) oder mit verdünnter Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 189). $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Bei der Oxydation

von Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. s. w. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). — *Darstellung.* Man trägt in eine kochende Lösung von 2 Thln. Narkotin in 30 Thln. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4, 3 Thle. Braunstein (von 60%) ein. Man lässt erkalten, filtrirt nach einigen Stunden die Opiansäure ab, neutralisirt im Filtrat die meiste Säure durch Kalk, setzt dann Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt durch sehr conc. Natronlauge das Cotarnin. Die kleine Menge Cotarnin, die noch gelöst bleibt, verarbeitet man am besten auf Hydrocotarnin. Das ausgefällte Cotarnin wird aus Benzol (Siedep.: 80°) umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 575). — Farblose Nadeln. Verliert das Krystallwasser nur unter Zersetzung (B., W.). Erweicht bei längerem Erhitzen auf 100° und färbt sich. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Frisch gefälltes Cotarnin löst sich in Ammoniak und Soda, aber nur sehr wenig in Kalilauge (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 62). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Apophyllensäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Methylchlorid und Cotarnaminsäure. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin reducirt. Bromwasserstoffsaures Cotarnin nimmt direkt 2 At. Brom auf und bildet bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid. Essigsäureanhydrid wirkt nicht auf Cotarnin ein (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). — Nicht giftig (PIERCE, *Soc.* 28, 585). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Krystalle (BLYTH). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag; wird beim Trocknen roth. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ.J_2$. Lange, braune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 455).

Aethylcotarnin. Das Jodür $C_{12}H_{12}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Cotarnin mit überschüssigem Aethyljodid und etwas absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 169). Durch Ag_2O wird daraus die freie Base erhalten, welche nicht krystallisirt. — $(C_{12}H_{12}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Bromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Hydrocotarninsalzes mit Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystallisirt aus Aether in denselben Formen wie Cotarnin. Schmilzt unter Wasserverlust und Zersetzung bei 100°. Mäßig löslich in kaltem Aether oder Benzol, leicht in heißem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Die Salze krystallisiren gut und sind meist leicht löslich. Geht beim Behandeln mit Zn und HCl in Bromhydrocotarnin über. Nimmt direkt Brom auf und geht in bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid über. Beim Erhitzen von trocknem bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° entstehen bromwasserstoffsaures Tarkonin (löslich in Alkohol) und ein blauer, in Alkohol unlöslicher Körper, das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr + H_2O$. Krystalle.

Bromcotarnindibromid $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (WRIGHT). — $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. HBr. *Darstellung.* Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird, unter Abkühlung in überschüssiges, stark verdünntes Bromwasser eingetröpfelt (GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich bei 190—200° unter Bildung von Methylbromid und bromwasserstoffsaurem Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3$.HBr. Bei längerem Erhitzen auf 100° zerfällt es in HBr und bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $C_{12}H_{11}BrNO_3$.HBr. Auch beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entsteht Bromcotarnin.

Cotarnaminsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cotarnin mit conc. Salzsäure auf 140° (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 2, 379; GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Sehr unbeständig. Oxydirt sich an der Luft äußerst rasch. Löslich in Kalilauge. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Apophyllensäure. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, seideartige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft grün und nimmt dieselbe rothe Fluorescenz an wie Chlorophylllösungen.

Tarkonin $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Das HBr-Salz entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr = C_{11}H_9NO_3.HBr + CH_3Br$. — Wird aus der Lösung der Salze durch Kali, aber nicht durch Soda, gefällt. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_4H_3BrO.\overset{\text{CO—O}}{C_5H_3.N.CH_2} + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen des HBr-Salzes von Bromcotarnindibromid auf 180° (WRIGHT). $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. HBr = $C_{11}H_8BrNO_3.HBr + CH_3Br + HBr$. — *Darstellung.* Man erhitzt gut getrocknetes bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid in Portionen von 50 g so lange auf 160°, bis die Masse geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, die aus der Lösung

sich abscheidenden Krystalle mit Thierkohle entfärbt, mit Soda zerlegt und das freie Bromtarkonin in verd. Salzsäure gelöst (GERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Lange, orangerothe, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird carmoisinroth. Schmilzt unter Zersetzung bei 235—238°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Barythydrat nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 100° das Salz einer Säure (G., *A.* 212, 197). Verbindet sich, nach Art der tertiären Basen, mit Alkyljodiden. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° in Cupronin und Tarnin. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° entstehen Nartinsäure, CO, CO_2 und Tarnin. Beim Kochen mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure werden Apophyllensäure und Bromoform gebildet. Versetzt man salzsaures Bromtarkonin mit Bromwasser und erwärmt, so entsteht Cuprin. Durch mehr Brom erhält man Bromapophyllensäure und endlich Dibromapophyllin. Bromtarkonin liefert beim Glühen mit Natronkalk Pyridin. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{11}H_8BrNO_3.HCl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_8BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, seideglänzende, orangerothe Nadeln (aus heißer, conc. Salzsäure). — $C_{11}H_8BrNO_3.HBr + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (W.).

Methylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Bromtarkonin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN, *A.* 212, 171). Es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, gewöhnlich garbenförmig vereinigten, gelben Nadeln. Es ist unlöslich in Aether; löst sich gut in kaltem Wasser oder Alkohol. Wird bei 170° braun und schmilzt bei 203—204°, unter Entwickelung von Methyljodid, Formaldehyd, Trioxymethylen und Rückbildung von Bromtarkonin. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3$. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt in kleinen, orangerothen Nadeln. Sie reagirt stark alkalisch und zieht CO_2 an. Beim Kochen mit Natron oder Baryt, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, zerfällt sie in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ entsteht aus wasserfreiem Bromtarkonin und Aethyljodid (G.). Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, glänzenden, lichtgelben Nadeln. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Formaldehyd und Aethylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromtarkoninmethyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ oder besser der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH)$ mit Barythydrat (GERICHTEN, *A.* 212, 177). $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH) = C_{11}H_{10}BrNO_3 + CH_2O$ (Formaldehyd). Hierbei fällt das Baryumsalz aus, das man durch H_2SO_4 zerlegt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Natriumdicarbonat neutralisirt. — Kurze, gelbe, glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 215° dunkel und schmilzt bei 233°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, ziemlich gut in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Reagirt neutral; verbindet sich mit Säuren und Basen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen fein vertheilten, rothbraunen Niederschlag, der durch überschüssiges Eisenchlorid oder bei sehr gelindem Erwärmen intensiv violett wird. Bei stärkerem Erhitzen geht die violette Farbe in Braun über. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung von Methylbromtarkoninsäure eine schwache, orangerothe Trübung; bei anhaltendem Kochen färbt sich die Lösung allmählich intensiv grün. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr in CH_3Cl, HBr und Tarkonsäure $C_{16}H_7NO_8$. Reducirt Silberlösung beim Kochen. — Das Natriumsalz bildet lichtgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen, unter Entwickelung von Pyridin, zersetzen. — $Ba(C_{11}H_9BrNO_3)_2$. Tiefgelber Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — $(C_{11}H_{10}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Aethylbromtarkoninsäure $C_{12}H_{12}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromtarkoninäthyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ mit Barythydrat oder der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5(OH)$ mit Wasser (G.). — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 223—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit, unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid erzeugt darin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid löst. Hierbei färbt sich die Lösung violett; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Aethylbromtarkoninsäure zerfällt beim Erhitzen mit HCl in Aethylchlorid, HBr und Tarkonsäure. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Baryumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in heißem schwer löst. — $Cu(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2$. Gelbgrüner, flockiger Niederschlag. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Niederschlag aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylbromtarkoninsäure mit conc. HCl auf 150—160° (GERICHTEN, *A.* 212, 184). $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2HCl = C_{10}H_7NO_3.HCl + HBr + CH_3Cl$. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_7NO_3.HCl$ bildet lange, glänzende Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, gar nicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in heifsem; leicht löslich in Natron und Soda. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Bildung von salzsaurer Nartinsäure (?). Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine tiefrothbraune Färbung; mit überschüssigem Kupferacetat entsteht nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag. Durch Natriumdicarbonat wird die freie Tarkonsäure in feinen, gelben Nadeln gefällt, die sich rasch an der Luft bräunen. Uebergiefst man die frisch gefällte Tarkonsäure mit einigen Tropfen conc. Natronlauge, so löst sich die Säure mit brauner Farbe, die Lösung wird an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus (charakteristisch). Tarkonsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Nartinsäure $C_{20}H_{16}N_2O_6$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3stündigem Erhitzen von Bromtarkonin mit wenig conc. Salzsäure auf 120—130°, neben CO_2 und CO (GERICHTEN, *A.* 212, 170). $2C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2HBr + CO + CH_2O$ (Formaldehyd). Beim Erhitzen von Tarnin mit Salzsäure (G.). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch $NaHCO_3$ gefällt, bildet einen feinen, orangerothen Niederschlae, der sich beim Stehen an der Luft rasch braun färbt. Zersetzt sich unter 200°, ohne zu schmelzen. Oxydirt sich leicht; die rothbraune alkalische Lösung färbt sich an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus, die sich leicht in Wasser lösen. Nartinsäure reducirt sofort Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. Basisches Nartinsäuresulfat löst sich in überschüssigem Bromwasser; beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun (Bromtarkonin liefert bei gleicher Behandlung eine grüne Lösung). Liefert beim Glühen mit Natronkalk Pyridin. Verbindet sich mit Basen. — $C_{20}H_{16}N_2O_6.2HCl$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Erwärmen das Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6.HCl$ in hellgelben Nadeln aus; es löst sich schwer in kaltem Wasser. Die Hydrochloride färben sich, bei raschem Erhitzen, bei 220° grün, dann allmählich schwarz und schmelzen oberhalb 275° zu einer blauschwarzen Masse. — Das Sulfat bildet gelbe Nadeln; beim Kochen mit Wasser liefert es ein basisches Salz. — Das Baryumsalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Tarkonin (und daher auch von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin) oder Bromtarkonin auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). — Indigblaue, kupferglänzende Masse. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_4.3HBr$. Gleicht der freien Base. Unlöslich in Alkohol, spurenweise löslich in heifsem Wasser mit violetter Farbe, wenig löslich in kochendem Eisessig mit tiefblauer Farbe. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2.H_2SO_4$. Blau, kupferglänzend; löslich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe.

Cupronin $C_{20}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Tarnin, durch 3—4stündiges Erhitzen von Bromtarkonin mit Wasser auf 130° (GERICHTEN, *A.* 212, 190). Beim Uebergiefsen des Produktes mit Wasser löst sich bromwasserstoffsaures Tarnin, ungelöst bleibt bromwasserstoffsaures Cupronin. — Das freie Cupronin, aus dem Hydrobromid durch $NaHCO_3$ abgeschieden, ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, heifsem Alkohol, Aether oder Benzol; leicht löslich in heifsem Aetznatron und Soda mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Vitriolöl und conc. Salzsäure mit fuchsinrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser blauviolett wird. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit blauvioletter Farbe. Bleibt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° unverändert. — Das Hydrochlorid bildet kupferglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_2O_6.HBr$. Kupferglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit tiefblauer Farbe.

Tarnin $C_{11}H_9NO_4 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Cupronin. — Lange, orangerothe, sehr feine Nadeln. Verliert im Vacuum, über Schwefelsäure, Wasser und wird scharlachroth. Schmilzt nicht bei 290°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° in CO und Nartinsäure. — Das salzsaure Salz bildet hellgelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. — $(C_{11}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in conc. warmer Salzsäure; krystallisirt aus Letzterer in langen Nadeln. — Das Hydrobromid bildet lange gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Cuprin $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit

Brom (GERICHTEN, *A.* 210, 89). $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{11}H_7NO_3 + HBr$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von (10 g) salzsaurem Bromtarkonin, in der Kälte, mit Bromwasser (5—6 g Brom enthaltend), bis die Lösung erst nach geraumer Zeit sich braun zu färben beginnt. Dann erhitzt man rasch zum Kochen und fällt die dunkelblaue Lösung mit Soda. — Kupferglänzende Masse aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich oberhalb 280° unter Entwickelung von Pyridin (?). Löst sich mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe; die Lösung in concentrirten Säuren ist braunroth (Bildung von sauren Salzen?). Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen etwas dunkler, ohne dass hierbei Zersetzung eintritt (Tarnin, Cupronin und Nartin werden beim Erhitzen mit Vitriolöl leicht verändert und liefern intensiv rothe Lösungen). Durch Bromwasser geht die blaue Färbung der Cuprinlösungen in gelb über, indem Bromapophyllensäure und dann Dibromapophyllin entstehen. Sehr schwache Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln, die einen braungelben Metallglanz zeigen. Es ist in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Dibromapophyllin $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Bromwasser auf Bromtarkonin und entsteht aus der vorher gebildeten Bromapophyllensäure (GERICHTEN). $2C_8H_6BrNO_4 + 4Br = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr + 2CO_2$. — *Darstellung.* Man versetzt salzsaures Bromtarkonin wiederholt mit Bromwasser, bis zuletzt ein braungelber oder braungrüner Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen völlig löst. Die hellgelbe Flüssigkeit wird concentrirt, indem man, durch vorsichtigen Bromzusatz, die Lösung immer hellgelb erhält. Die nach einigem Stehen der concentrirten Lösung sich ausscheidenden Krusten, krystallisirt man um und zerlegt sie durch Kochen mit $BaCO_3$. — Große, sechsseitige Tafeln. Verliert bei 90—100° das Krystallwasser, bräunt sich bei 215—220° und schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung, zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Kochen allmählich intensiv braunroth. Reducirt, in der Wärme, Silberoxyd. Salzsäure wirkt auf Dibromapophyllin bei 120° nicht ein. Bei 180° entstehen CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und Methyldibrompyridyliumchlorid. Bei 200—210° wird durch HCl völlige Spaltung in CO_2, CH_3Cl und Dibrompyridin bewirkt. — Dibromapophyllin ist eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen beim Kochen mit Wasser in basische Salze über. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl$. Nadeln. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HCl$. Große, rhombische Tafeln. Verliert an feuchter Luft Salzsäure. — $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HBr$. Perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; fängt bei 190—192° zu schmelzen an, unter starkem Schäumen und ist bei 204—205° geschmolzen. Bei der trocknen Destillation liefert das Salz CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und hinterlässt Methyldibrompyridyliumbromid. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr$. Tetraëderartige Krystalle. — Das Sulfat bildet lange Nadeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Methyltarkonin $C_{12}H_{11}NO_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446). *Bildung.* Das Superjodid scheidet sich aus beim Kochen von Narkotinsuperjodid mit wässrigem Alkohol. $3C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2 + H_2O = C_{12}H_{11}NO_3.HJ.J_2 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) $+ 4HJ + 2C_{22}H_{23}NO_7.HJ$. — Das Superjodid geht durch H_2S oder SO_2 in das Jodid des Methyltarkonins über, das durch Alkalien nicht zerlegt wird. Mit Ag_2O liefert es die freie Base, welche stark alkalisch reagirt, amorph ist und fluorescirt. Die Lösung des salzsauren Salzes fluorescirt bläulichgrün. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{11}NO_3.HCl.AuCl_3$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3HJ.J_2$. Rothbraune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3.HJ.J_6$. Graugrüne, metallglänzende, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{11}NO_3.HJ.BiJ_3$. Rothe Krystalle, unlöslich in kaltem Alkohol.

15. **Oxynarkotin** $C_{22}H_{23}NO_8$ (bei 100°). *Darstellung.* Begleitet das Narceïn bei der Darstellung dieses Alkaloïds. Man löst das Gemenge in einer bekannten Menge verdünnter, heißer Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit der theoretischen Menge Natron und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus, wobei Oxynarkotin zurück bleibt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 461). — Sehr kleine Krystalle. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$. Verkohlt zum Theil beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150°. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Cotarnin. — $C_{22}H_{23}NO_8.HCl + 2H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{23}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°).

16. **Narceïn** $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$. *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung

des salzsauren Morphins, nach GREGORY, wird mit NH_3 versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, der Niederschlag sofort abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch H_2SO_4 entbleit. Man neutralisirt nun mit NH_3, verdampft zur Krystallisation und reinigt das ausgeschiedene Narceïn durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol (ANDERSON, *A.* 86, 181). — Lange, weiße Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° (HESSE, *B.* 7, 105). Löst sich in 769 Thln. kaltem Wasser (PETIT, *Bl.* 18, 535); bei 13° in 1285 Thln. Wasser, in 945 Thln. Alkohol (von 80%) (HESSE). Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Etwas löslich in Ammoniak und Kalilauge, unlöslich in concentrirter Kalilauge. Inaktiv sowohl in neutraler wie saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 198). Schmilzt bei 145,2° (cor.) (HESSE, *A.* 129, 251), dabei in den Körper $C_{23}H_{27}NO_8$ übergehend (HESSE, *B.* 7, 105), vielleicht derselbe, welcher beim Erhitzen von Narceïn mit conc. Salzsäure entsteht. Liefert bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Methylamin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 467); auch mit Eisenchlorid wird viel Hemipinsäure gebildet, aber nur sehr wenig bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit Braunstein und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° verkohlt Narceïn. Beim Kochen mit Kalilauge werden NH_3, Dimethylamin, Trimethylamin erhalten und daneben eine kleine Menge einer **Säure** $C_{21}H_{22}NO_8$, die aus Alkohol in kleinen Krystallen anschießt. Sie schmilzt bei 210° unter geringer Zersetzung und löst sich mäßig in kaltem Wasser und Alkohol. Die Salze $Hg.C_{21}H_{21}NO_8$ und $Pb.C_{23}H_{21}NO_8$ sind Niederschläge (BECKETT, WRIGHT). Beim Schmelzen mit Kali liefert Narceïn Protokatechusäure. Mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat. Mit Zink und Salzsäure entsteht eine kleine Menge einer amorphen, in Wasser löslichen Base $C_{23}H_{29}NO_8$ (?) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 701). — Von allen Opiumalkaloïden wirkt Narceïn am meisten schlafbringend.

Reaktionen. Festes Narceïn wird durch verdünnte Jodlösung blau gefärbt (STEIN, *Fr.* 9, 390; vrgl. PELLETIER, *A.* 16, 48). — Uebergießt man Narceïn mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine blutrothe Färbung (A. VOGEL, *B.* 7, 906).

$C_{23}H_{29}NO_9.HCl$. Nadeln oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDERSON). Hält $2^1/_2H_2O$; liefert beim Umkrystallisiren basische Salze (PETIT). Hält $3H_2O$ (WRIGHT, *Soc.* 27, 109). — $(C_{23}H_{29}NO_9.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Prismen (HESSE). — $(C_{23}H_{29}NO_9.HJ)_2J$. Bronzebraune, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 457). — $C_{23}H_{29}NO_9.HJ.J_2$. Braune Nadeln (J.). — $C_{23}H_{29}NO_9.H_2SO_4 + 10H_2O$. Krystalle; zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von basischen Salzen $(C_{23}H_{29}NO_9)_2.H_2SO_4$ u. a. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 699).

Aethylnarceïn. Das Jodür $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5J + 2H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Narceïn mit überschüssigem Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT). Es bildet körnige Krystalle; beim Behandeln mit Ag_2O liefert es das alkalische Aethylnarceïn, welches aber sehr rasch in Alkohol und Narceïn zerfällt.

Base $C_{23}H_{27}NO_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narceïn mit conc. Salzsäure auf 100° (WRIGHT, *Soc.* 27, 111). — Amorph; schwer löslich in Wasser, äußerst löslich in Soda und in freien Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelpurpurblaue Färbung. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Beim Schmelzen geht Narceïn in eine amorphe Base $C_{23}H_{27}NO_8$ über, deren salzsaures Salz leicht löslich in Wasser und amorph ist (HESSE, *B.* 7, 105). Wahrscheinlich ist diese Base identisch mit dem Spaltungsprodukte des Narceïns durch Salzsäure.

17. **Gnoskopin** $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$. *Darstellung.* Findet sich in den Mutterlaugen von der Reindarstellung des Narkotins (SMITH, *J.* 1878, 873). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Löslich in 1500 Thln. kalten Alkohols; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol; unlöslich in Alkalien und Fuselöl. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure carminroth wird. — Die Salze krystallisiren gut und reagiren sauer.

18. **Papaverosin.** *Vorkommen.* In den getrockneten Samenkapseln des Mohns (DESCHAMPS, *J.* 1864, 446). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch Schwefelsäure violett gefärbt. — Das salzsaure Salz ist gummiartig.

51. Alkaloïde der **Pereiro-Rinde**. Die Rinde stammt von Geissospermum Vellosii oder Geiss. laeve und wird in Brasilien als Fiebermittel benutzt (HESSE, *A.* 202, 141).

1. **Geissospermin** $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug abdestillirt und der Rückstand mit Soda und viel Aether geschüttelt.

Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und behandelt die essigsaure Lösung mit NH_3 und Aether. Hierdurch fällt Geissospermin aus, während Pereirin gelöst bleibt. — Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 160°. Fast unlöslich in Wasser und Aether; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $p = 1,5$ ist $[\alpha]_D = -93,37°$. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. — Die Salze krystallisiren meistens; das salzsaure Salz ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 130°). Blassgelber, flockiger Niederschlag.

2. **Pereirin** $C_{19}H_{24}N_2O$. Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 124° unter Rothfärbung. Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das Sulfat ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichgrauer, amorpher Niederschlag.

52. Alkaloïde in **Pilocarpus-Blättern.** Im Jaborandi, den Blättern von Pilocarpusarten (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 67).

1. **Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2$. *Darstellung.* GERRARD; HARDY, *J.* 1875, 845; POEHL, *Dissertation, St. Petersburg,* 1879, 28; *J.* 1880, 993. — Krystallisirt. Rechtsdrehend (PETIT, *B.* 10, 896). Liefert bei starkem Erhitzen mit Kali Trimethylamin. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Jaborin. Giftig; wirkt wie Nikotin. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol (POEHL). — $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, gelbe Täfelchen (aus heifsem Wasser). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Liefert beim Kochen mit Alkohol Krystalle des Salzes $C_{11}H_{16}N_2O_2.AuCl_3$.

Methylpilocarpin. Das Jodür $C_{11}H_{16}N_2O_2.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit überschüssigem Methyljodid (HARNACK, MEYER). — $(C_{12}H_{19}N_2O_2.Cl)_2PtCl_4$. Krystalle.

2. **Jaborin.** *Vorkommen.* Findet sich, aufser in Pilocarpus-Blättern, im falschen Jaborandi (den Blättern von Piper reticulatum u. a.) (HARNACK, MEYER). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Pilocarpins enthalten. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Pilocarpin für sich (H., M.). — In Aether leichter, in Wasser weniger löslich als Pilocarpin. Die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol leichter löslich als das Platinsalz des Pilocarpins. — Sehr starke Base. Giftig; wirkt ähnlich wie Atropin.

53. Piperin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}.N.CO.C_4H_4.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *Vorkommen.* Im schwarzen Pfeffer (den nicht völlig reifen Früchten von Piper nigrum *L.*), weifsen Pfeffer (die innersten Kerne von P. nigrum), langen Pfeffer (die unreifen Fruchtkolben von P. longum *Rumph.*); in den Früchten von Cubeba Clusii *Miquel* (schwarzer Pfeffer von Westafrika) (STENHOUSE, *A.* 95, 106). — *Bildung.* Durch Erwärmen der Benzollösungen von Piperidin aus Piperinsäurechlorid (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1390). — *Darstellung.* Gepulverter Pfeffer wird $^1/_4$ Stunde lang mit Kalkmilch gekocht, dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das in den Aether übergegangene Piperin wird aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, CAILLOT, *J.* 1877, 891). — Pfeffer von Sumatra hält im Mittel 8,10 %, weifser Pfeffer von Singapore 7,15 %, schwarzer Pfeffer von Singapore 9,15 % Piperin (C., C.). — Monokline Säulen (DAUBER, *A.* 74, 204; SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmelzp.: 128—129,5° (RÜGHEIMER). Wenig löslich in kochendem Wasser; in Alkohol leichter löslich als in Aether, leicht in Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren; löst sich in Vitriolöl mit rubinrother Farbe. Inaktiv. Fast geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure. $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 204). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelorangerothe, monokline Krystalle (WERTHEIM). Sehr wenig löslich in Wasser, unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HJ.J_2$. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Weingeist, leicht in CS_2 und sehr leicht in $CHCl_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 328).

Piperidin $C_5H_{11}N = CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk (CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 76; vrgl. ANDERSON, *A.* 84, 345). Beim Behandeln von Pyridin C_5H_5N mit Zinn und Salzsäure (KÖNIGS, *B.* 14, 1856). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des Pfeffers wird mit festem Kali destillirt, zuletzt unter Zusatz von Wasser. Das Destillat neutralisirt man mit HCl oder H_2SO_4, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wodurch Ammoniaksalz ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung des Pyridinsalzes wird verdunstet und das trockne Salz mit Kali zer-

legt (WERTHEIM, *A.* 127, 75). — Flüssig; riecht nach Ammoniak und Pfeffer. Siedep.: 106°. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Reagirt stark alkalisch. Verhält sich wie eine Imidbase. Giebt mit salpetriger Säure Nitrosopiperidin. Wandelt sich beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 300° in Pyridin C_5H_5N um. Wird von conc. Salzsäure bei 300° nicht angegriffen. Salzsaures Piperidin bildet mit Brom ein krystallisirtes, unbeständiges Additionsprodukt. Erhitzt man Piperidin mit Brom und Wasser auf 200—220°, so werden Dibromoxypyridin, Bromoform u. a. Körper gebildet (HOFMANN, *B.* 12, 985). Beim Erhitzen von trocknem, salzsaurem Piperidin mit (10 At.) Brom auf 180° entsteht Dibrompyridin (SCHOTTEN, *B.* 15, 427).

Salze: CAHOURS. — $C_5H_{11}N.HCl$. Nadeln oder Säulen. — $(C_5H_{11}N)_2.PtCl_2$. Gelbes Pulver (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 193° (KÖNIGS, *B.* 14, 1857). — $C_5H_{11}N.HJ$. Lange Nadeln. — $3C_5H_{11}N.HJ + 2BiJ_3$. Zinnoberrothe, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol) (KRAUT, *A.* 210, 319). — $C_5H_{11}N.HNO_3$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Weingeist. — Oxalat $(C_5H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. — Piperinsaures Salz $C_5H_{11}N.C_{12}H_{10}O_4$. Blättchen. Schmelp.: 120° (BABO, KELLER, *J.* 1857, 414).

Methylpiperidin $C_6H_{13}N = C_5H_{10}.N(CH_3)$. *Bildung.* Piperidin verbindet sich heftig mit Methyljodid (CAHOURS). Durch Kali wird aus dem Jodür das freie Methylpiperidin abgeschieden. — Flüssig. Siedep.: 107° (HOFMANN, *B.* 14, 659). — $C_6H_{13}N.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) (C.). Sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (H.).

Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_9N(CH_3)_2$. Das Jodür $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ entsteht aus Methylpiperidin und Methyljodid bei 100° (CAHOURS). Wird leichter erhalten durch Digestion von Piperidin mit CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660). Das Jodür wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Das Jodür krystallisirt. Es ist mäßig löslich in heißem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali in Dimethylpiperidin und HJ. Das freie Dimethylpiperidin ist flüssig und siedet bei 118°. Es zieht äußerst begierig CO_2 an (H.). Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in CH_3Cl und Methylpiperidin. — $C_7H_{15}N.HCl$. Krystallmasse (H.). — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch zu goldgelben Nadeln erstarrt. Scheidet bei gelindem Erwärmen Gold ab. — Jodid $C_7H_{15}N.J_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen in $CHCl_3$ von 3 Thln. Dimethylpiperidin und 6,7 Thln. Jod (LADENBURG, *B.* 14, 1346). — Prismen (aus Wasser). Liefert beim Behandeln mit Ag_2O Dimethylpiperidein $C_7H_{13}N$. — Chlorojodid $C_7H_{15}N.ClJ$. Wird durch Schütteln des Jodids mit AgCl erhalten (L.). — $C_7H_{15}N.ClJ.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen (L.).

Dimethylpiperidein $C_7H_{13}N$. *Bildung.* Beim Schütteln von Dimethylpiperidinjodid $C_7H_{15}NJ_2$ mit Ag_2O und Destilliren der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung (LADENBURG). — Flüssig. Siedep.: 137—140°.

Jodmethylat $C_8H_{18}NJ = C_7H_{15}N.CH_3J$. *Bildung.* Dimethylpiperidin verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* 15, 1024). — Das Jodid zerfällt bei der Destillation über Natronkalk in HJ, Trimethylamin und Pirylen C_5H_6.

Trimethylpiperyliumjodid $C_8H_{18}NJ = C_5H_9(CH_3).N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Dimethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200°. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron gefällt. Liefert mit Ag_2O die freie Base, welche bei der Destillation wesentlich in Piperylen und Trimethylamin zerfällt und daneben in Holzgeist und Dimethylpiperidin. $C_5H_9N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3 + C_5H_8 + H_2O$. Bei der Destillation mit Eisessig liefert die freie Base Essigsäuremethylester und essigsaures Dimethylpiperidin.

Methylendimethylpiperidinjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Dimethylpiperidin und Methylenjodid auf 55° (LADENBURG, *B.* 14, 1347). — Prismen; schmilzt unter heißem Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser. Giebt beim Schütteln mit Ag_2O nur einen Theil des Jods ab. — $(C_8H_{17}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln (aus heißem Wasser). — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu kleinen, hellgelben Krystallen erstarrt. Löst sich in heißem Wasser unter Abscheidung von Gold.

Aethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_{10}.N(C_2H_5)$. Flüssig. Siedep.: 128° (C.). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

Aethoxylpiperidin (Piperäthylalkin) $C_7H_{15}NO = C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht durch Zusammenbringen von Piperidin mit salzsaurem Glykol $CH_2Cl.CH_2.OH$ (LADENBURG, *B.* 14, 1877). — Das freie Aethoxylpiperidin ist eine schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199°. Mischt sich mit Wasser. — Das Platindoppelsalz ist zerfließlich. — $C_7H_{15}NO.HCl$. Blätter, mäßig leicht löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 129—130°.

Piperäthylalkinjodür $C_7H_{15}NJ_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperäthylalkin mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° (LADENBURG, *B.* 15, 1146). — Glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Tauscht, beim Schütteln mit AgCl, nur ein Jodatom gegen Chlor aus. — $(C_7H_{15}NJCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, verfilzte Nadeln (aus Wasser).

Benzoat (Benzoylpiperäthylalkeïn) $C_{14}H_{19}NO_2 = C_5H_{10}.N.C_2H_4O.C_7H_5O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine ätherische Lösung von Piperäthylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $(C_{14}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt. — $C_{14}H_{19}NO_2.HJ$. Blätterig-krystallinischer Niederschlag.

Phenylacetat $C_{15}H_{21}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethoxylpiperidin mit α-Toluylsäure und verd. Salzsäure (LADENBURG). — Oelig. Das salzsaure Salz zerfällt rasch beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure. Sehr giftig. — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ$. Kleine Prismen. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ.J_2$. Braune, grauglänzende Nädelchen.

Diäthylpiperidin. Das Jodür $C_5H_{10}.N(C_2H_5)_2.J$ ist amorph. Es liefert mit Silberoxyd zerfliefsliche Krystalle von Diäthylpiperidin, die beim Erhitzen, unter Abspaltung von Aethylpiperidin, zerfallen (C.). — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle.

Methyläthylpiperidin. *Bildung.* Das Jodür $C_8H_{18}NJ = C_5H_{10}(C_2H_5)N.CH_3J$ entsteht aus Aethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660). — Die, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base zerfällt bei der Destillation in Methylpiperidin, Aethylen und Wasser.

Methylenäthylpiperidinjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bildung.* Aus Aethylpiperidin und Methylenjodid bei 80—100° (LADENBURG, *B.* 14, 1343). — Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Schmilzt unter heifsem Wasser. Tauscht beim Behandeln mit Ag_2O, AgCl u. s. w. ein Jodatom aus. — $(C_8H_{17}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, hellgelben Krystallen.

Propylpiperidin $C_8H_{17}N = C_5H_{10}.N(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Piperidin und Propyljodid (LADENBURG, *B.* 14, 1348). — Flüssig. Siedep.: 149—150°.

Isopropylpiperidin $C_8H_{17}N$. Gleicht ganz dem Propylpiperidin (LADENBURG).

Propoxylpiperidin (Piperpropylalkin) $C_8H_{17}NO = C_5H_{10}.N.C_3H_6.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Piperidin und Propylenchlorhydrin (LADENBURG, *B.* 14, 1880). — Flüssig. Siedep.: 194°. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° in Propylpiperidin über (LADENBURG, *B.* 15, 1147).

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 2407. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, in Wasser sehr lösliche Prismen. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Krystalle.

Piperpropylalkinjodür $C_8H_{17}NJ_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von (4 Thln.) Piperpropylalkin mit (14—15 Thln.) bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 140—150° (LADENBURG, *B.* 15, 1145). — Lange Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Liefert bei der Destillation mit Kali die Base $C_{13}H_{26}N_2$. — $C_8H_{17}NCl_2.AuCl_3$. Scheidet sich als ein Oel aus, das bald zu langen Blättern erstarrt.

Base $C_{13}H_{26}N_2 = (C_5H_{10})_2N_2(C_3H_6)$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Piperpropylalkinjodür mit conc. Kalilösung (LADENBURG, *B.* 15, 1148). $2C_8H_{17}NJ_2 = C_{13}H_{26}N_2 + C_3H_6 + 2HJ + J_2$. — Flüssig. Siedep.: 300—315°. — $C_{13}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{26}N_2.(HCl.AuCl_3)_2$. Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Scheidet sich aus heifsem Wasser krystallinisch aus.

Acetylderivat (Acetylpiperpropylalkeïn) $C_{10}H_{19}NO_2 = C_8H_{16}(C_2H_3O)NO$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieses Derivates entsteht aus Propoxylpiperidin und Acetylchlorid (LADENBURG, *B.* 14, 2409; 15, 1144). — $C_{10}H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich.

Phenylglykolylpiperpropylalkeïn $C_{16}H_{23}NO_3 = C_5H_{10}.N.C_3H_6O.C_8H_7O_2$. *Bildung.* Durch häufiges Eindampfen der wässrigen, mit wenig HCl versetzten Lösung von mandelsaurem Piperpropylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $C_{16}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der allmählich krystallinisch erstarrt.

Piperpropylglykolin $C_8H_{17}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperidin mit Monochlorhydrin auf 100° (ROTH, *B.* 15, 1150). Das salzsaure Salz wird durch Kali zerlegt und die freie Base in Chloroform aufgenommen. — Seideglänzende Blättchen. Siedep.: 223—227° bei 195 mm. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in absolutem Aether. —

$C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, mäfsig schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{17}NO_2.HBr$. Dicke, ziemlich grofse, schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Isoamylpiperidin $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}.N(C_5H_{11})$. Flüssig. Siedep.: 186° (CAHOURS), 188° (SCHOTTEN, *B.* 15, 421). Leichter als Wasser und darin kaum löslich. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Säulen. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Blätter.

Methylisoamylpiperidin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9.N(C_5H_{11}).CH_3$. *Bildung.* Das Jodür $C_5H_{10}N(C_5H_{11}).CH_3J$ entsteht leicht durch Zusammenbringen von Isoamylpiperidin mit Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* 15, 422). — Die freie Base $C_{11}H_{24}N.OH$ aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Wasser und Methylisoamylpiperidin. Dieses ist flüssig, leichter als Wasser und darin wenig löslich. Siedep.: 190—193°. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome zum Theil in Methylpiperidin und etwas Piperidin. Liefert mit Methyljodid ein krystallinisches Additionsprodukt. — $C_{11}H_{23}N.HCl$. Sehr hygroskopisch; leicht schmelzbar. — $(C_{11}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird bei 100° weich und schmilzt bei 140°. — $C_{11}H_{23}N.HJ$. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Aether.

Allylpiperidin (LADENBURG, *B.* 14, 233).

Benzylpiperidin. Benzylchlorid wirkt heftig auf Piperidin ein. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so scheidet sich öliges Benzylpiperidin ab (SCHOTTEN, *B.* 15, 423). — Siedep.: 245°. Leichter als Wasser und darin fast unlöslich. — $[C_5H_{10}N(C_7H_7).HCl]_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Methylbenzylpiperidin $C_{13}H_{19}N = C_5H_9N(C_7H_7).CH_3$. Benzylpiperidin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu $C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3J$ (SCHOTTEN). Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Methylbenzylpiperidin. — Siedep.: 245°. — $[C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3.Cl]_2.PtCl_4$. Krystalle. — $C_5H_{10}N(C_7H_7)CH_3J$. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Entwickelt in höherer Temperatur Benzyljodid.

Jodmethylat $C_{14}H_{22}NJ = C_5H_{10}.N(C_7H_7)(CH_3).CH_3J$. *Bildung.* Aus Methylbenzylpiperidin und Methyljodid (SCH.). — Krystalle. Entwickelt beim Erhitzen Benzyljodid. Die aus dem Jodmethylat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base liefert bei der Destillation Dimethylbenzylamin, Methylbenzylpiperidin, Piperylen C_5H_8 und wenig Benzylalkohol.

Aethylendipiperidyldiamin. *Bildung.* Das Bromid $C_{12}H_{26}N_2Br_2 = C_2H_4(C_5H_{10}N)_2.2HBr$ entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von Piperidin mit Aethylenbromid (BRÜHL, *B.* 4, 739). — Die freie Base, aus dem Bromid durch Kali abgeschieden, ist flüssig. Erstarrt in Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei 4°. Siedep.: 263. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl$. Salpeterähnliche Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_2.2HBr$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylendipiperidyliumbromid $C_{14}H_{28}N_2Br_2 = (C_5H_{10}N)_2(C_2H_4)_2.Br_2$. *Bildung.* Aus der Monäthylenbase und Aethylenbromid (BRÜHL). — Die freie Base, aus dem Bromid mit Ag_2O bereitet, liefert bei der Destillation Monoäthylendipiperidyldiamin. — $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver. — $C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Seideglänzende Blätter, leicht löslich in Wasser.

Oxallyldipiperidin (Dipiperallylalkin) $C_{13}H_{26}N_2O = CH(OH)(CH_2.N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dichlorhydrin $CH(OH)(CH_2Cl)_2$ und Piperidin (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Siedet nicht unzersetzt bei 280—290°. — $C_{13}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Schöne Krystalle.

Verbindung aus **Epichlorhydrin und Piperidin**: LADENBURG, *B.* 14, 234.

Acetylpiperidin $C_7H_{13}NO = C_5H_{10}.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus Piperidin und Acetylchlorid (SCHOTTEN, *B.* 15, 426). — Flüssig. Siedep.: 224°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar.

Essigpiperidiniumhydrat $C_7H_{15}NO_3 = C_5H_{10}.NH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Chloressigsäure (KRAUT, *A.* 157, 66). — Die freie Base, aus dem Chlorid mit Ag_2O abgeschieden, krystallisirt (aus Alkohol) in glasglänzenden, rhombischen (hemiëdrischen) Säulen. Reagirt neutral. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $Cu(C_7H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende, blaue Blätter. — $C_7H_{14}NO_2.Cl$. Strahlige Krystallmasse. — $C_7H_{13}NO_2.BaCl_2$. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Alkohol fällbar. — $(C_7H_{13}NO_2)_4.(HCl.AuCl_3)_3$. Drusen. — $C_7H_{13}NO_2.HJ.BiJ_3$. Karminrothe Krystalle, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Wasser sofort zersetzt (KRAUT, *A.* 210, 320).

Piperidylalanin $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Piperidin und α-Chlorpropionsäureester (BRÜHL, *B.* 9, 41). — Das freie Piperidyl-

alanin krystallisirt in Säulen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{16}NO_2$. Cl.AuCl$_3$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalylpiperidin $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(N.C_5H_{10})_2$. *Darstellung.* Durch Destillation von Piperidin mit Oxalsäureester (Schotten, *B.* 15, 427). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in concentrirter Natronlauge.

Piperylurethan $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Piperidin und Chlorameisensäureester (Schotten, *B.* 15, 425). — Flüssig. Siedep.: 211°. Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich. Wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Kalilauge nicht verseift. Verharzt beim Behandeln mit P_2O_5.

Piperidinharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH_2.CO.N(C_5H_{10})$. *Darstellung.* Aus Kaliumcyanat und Piperidinsulfat (Cahours, *A. ch.* [3] 38, 84). — Lange Nadeln (aus Alkohol).

Methylpiperidinharnstoff $C_7H_{14}N_2O = NH(CH_3).CO.N(C_5H_{10})$. *Bildung.* Aus Piperidin und Methylisocyanat (Cahours). — Lange Nadeln.

Aethylpiperidinharnstoff $C_8H_{16}N_2O = NH(C_2H_5).CO.N(C_5H_{10})$. *Bildung.* Aus Piperidin und Aethylisocyanat (Cahours). — Lange, glänzende Nadeln.

Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = N(C_5H_{10}).CS.S.NH_2(C_5H_{10})$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Piperidin mit CS_2 (Cahours). — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Benzoylpiperidin $C_{12}H_{15}NO = C_5H_{10}.N(C_7H_5O)$. Prismen (Cahours).

Cuminylpiperidin $C_{15}H_{21}NO = C_5H_{10}.N(C_{10}H_{11}O)$. Tafeln (C.).

Phtalylpiperidin $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(CO.N.C_5H_{10})_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen einer alkoholischen Piperidinlösung mit Phtalsäureanhydrid (R. Schiff, *G.* 9, 333). — Grofse, durchsichtige Krystalle. Nimmt leicht direkt 4 Atome Brom auf. — Das Bromid $C_{18}H_{24}N_2O_2.Br_4$ bildet lange Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt mit KHO oder Ag_2O wieder Phtalylpiperidin.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N_2O = C_5H_{10}.N(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in abgekühltes Piperidin (Wertheim, *A.* 127, 75). — *Darstellung.* Man versetzt eine verdünnte Lösung von Piperidinsulfat mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kaliumnitrit (Schotten, *B.* 15, 425). — Blassweingelbe Flüssigkeit. Siedep.: 218° (Sch.). Spec. Gew. = 1,0659 bei 16,5° (W.). Ziemlich löslich in Wasser und viel leichter in verdünnten Mineralsäuren, äufserst leicht in conc. Salzsäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in NH_3 und Piperidin. Auch beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 100° wird Piperidin regenerirt.. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden Piperylhydrazin, Piperidin und wenig des Tetrazons $C_{10}H_{20}N_4$ (s. unten) gebildet. Wird von P_2O_5 oder $ZnCl_2$ verharzt. Absorbirt in der Kälte 2 Mol. Salzsäuregas unter Bildung einer syrupartigen Verbindung $C_5H_{10}N_2O.2HCl$. Beim Einleiten des Gases entstehen anfangs Krystalle, wahrscheinlich $C_5H_{10}N_2O.HCl$. — Bildet kein Platindoppelsalz.

Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}.N.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosopiperidin (Knorr, *B.* 15, 859). — *Darstellung.* Einem Gemisch von 30 g Nitrosopiperidin, 300 g H_2O und 135 g Zinkstaub werden, in der Kälte, allmählich 140 g Essigsäure zugesetzt. Man lässt 1—2 Stunden stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Nitrosopiperidins verschwunden ist, übersättigt hierauf mit Kali und destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich Dipiperyltetrazon ab; das Filtrat neutralisirt man mit HCl und dampft ein. — Oel. Siedep.: 145°. Reducirt HgO in der Kälte, Fehling'sche Lösung aber erst in der Wärme. — $C_5H_{12}N_2.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol.

Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$. *Bildung.* Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Piperylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (Knorr). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Wird beim Kochen mit Säuren, unter Stickstoffentwickelung, zersetzt.

Diazobenzolpiperidin $C_{11}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:N.NC_5H_{10}$. *Bildung.* Durch Zusammenmischen von Diazobenzolnitrat mit Piperidin (Baeyer, Jaeger, *B.* 8, 893). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 41°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Aether, Benzol, Ligroïn. In der ätherischen Lösung wird durch Pikrinsäure pikrinsaures Diazobenzol gefällt.

54. Ratanhin $C_{10}H_{13}NO_3$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Ratanhiaextrakt, das durch Auskochen der Wurzelrinde von Krameria triandra (Peru) mit Wasser bereitet wird (Ruge, *J.* 1862, 493). In Fereira spectabilis (Brasilien) (Peckolt, *J.* 1869, 773; Gintl, *J.* 1869, 774). — *Darstellung.* Die verdünnte wässrige Lösung des Ratanhiextraktes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, verdunstet und das ausgeschiedene Ratanhin durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt (Ruge). — Grofse Krystalldrusen, aus weichen Nadeln bestehend. 1 Thl. löst sich in 125 Thln. siedenden Wassers, in

2345 Thln. siedenden Alkohols und in 9840 Thln. Alkohol bei 15° (RUGE). Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Homolog mit Tyrosin und diesem in vielfacher Hinsicht ähnlich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Leicht löslich in NH_3. Färbt sich beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat rosenroth. Erhitzt man Ratanhin mit einer nicht zu grofsen Menge mäfsig starker Salpetersäure, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die blau und endlich grün wird und fluorescirt (KREITMAIR, A. 176, 69). (Charakteristisch). Die Sulfonsäure verhält sich gegen Eisenchlorid wie Tyrosinschwefelsäure. Ratanhin wird nicht gefällt durch Bleiessig.

Salze: GINTL. Ra = $C_{10}H_{13}NO_3$. — Die Salze $Na_2.C_{10}H_{11}NO_3$ und $K_2.C_{10}H_{11}NO_3$ sind amorph, zerfliefslich; durch CO_2 zerlegbar. — $Mg.C_{10}H_{11}NO_3$, $Ca.C_{10}H_{11}NO_3$ und $Sr.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$ sind amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. Gummiähnliche Masse. — $Ag_2.C_{10}H_{11}NO_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Ra.HCl. Monokline Säulen; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(Ra.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, röthlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ra.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle. — $Ra.H_3PO_4$. Rhombische(?) Prismen.

Ratanhinsulfonsäure $C_{10}H_{12}NO_3(SO_3H) + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Ratanhin mit 5 Thln. Vitriolöl (RUGE). — Grofse, quadratische Tafeln (aus absolutem Alkohol). Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{12}NSO_6)_2 + 5H_2O$. Amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

55. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Papaver Rhoeas *L.* (HESSE, *A.* 140, 145). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug der zerkleinerten Pflanze wird bei gelinder Wärme verdunstet, dann mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Natriumditartratlösung und fällt die wässrige Lösung mit NH_3. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Ungelöste in Essigsäure aufgenommen und mit NH_3 gefällt. — Kleine, weifse Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 232°. Sublimirt leicht und unverändert im Kohlensäurestrome in langen Prismen. Löslich bei 18° in 1280 Thln. Aether; in 1100 Thln. kalten Alkohols (von 80%) (HESSE, *A.* 149, 35). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ammoniak und Kalkwasser. Reagirt kaum alkalisch. Löst sich in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure mit purpurrother Farbe. (Höchst empfindliche Reaktion). Erwärmt man die Lösung, so erfolgt Umwandlung in das isomere Rhoeagenin. Geschmacklos. Nicht giftig. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich leicht löslich in Wasser und Säuren. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhoeagenin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Darstellung.* Man kocht Rhoeadin mit verd. Schwefelsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE, *A.* 140, 149; 149, 35). — Rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Löslich in 1500 Thln. Weingeist (von 80%), in 1800 Thln. Aether. Sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak. Nicht sublimirbar. Löst sich leicht in verd. Säuren ohne Färbung. Starke Base. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$. Kurze Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

56. Ricinin. *Vorkommen.* In den Samen von Ricinus communis (TUSON, *J.* 1864, 457; 1870, 877; vrgl. WERNER, *J.* 1870, 877). — *Darstellung.* Das wässrige Extrakt der Samen wird mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdunstet. — Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren.

57. Samandarin $C_{34}H_{60}N_2O_5$. *Vorkommen.* Im Hautdrüsensekret des Erdsalamanders (Salamandra maculata) (ZALESKY, *Z.* 1867, 62). — *Darstellung.* Der wässrige Auszug des Sekretes wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt. — Sehr leicht veränderlich. Nicht flüchtig. Höchst giftig. Liefert beim Abdampfen mit $PtCl_4$ eine amorphe, blaue, in Wasser unlösliche Masse. — $C_{34}H_{60}N_2O_5.2HCl$.

58. Saphorin. *Vorkommen.* In den Bohnen von Saphora speciosa (Texas) (WOOD, *J.* 1878, 913). — Kann den Bohnen durch Alkohol entzogen werden. Alkalisch reagirende Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut.

59. Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$. *Vorkommen.* Als Rhodansinapin im weifsen Senfsamen (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 10). — *Bildung.* Sinalbin (s. S. 1830) zerfällt beim Behandeln mit Myrosin in Zucker, Sinapindisulfat und Sinalbinsenföl (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 162). — *Darstellung.* Das Rhodansinapin findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Sinalbins. — Das freie Sinapin ist äufserst unbeständig und zerfällt beim

Kochen mit Alkalien in Cholin $C_5H_{15}NO_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $C_{16}H_{23}NO_5.HCl.HgCl_2$. Glänzende, dünne Prismen (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (B., H.). — $C_{16}H_{23}NO_5.CNSH$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

60. Solanin s. Glukoside S. 1830.

61. Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$. *Vorkommen.* In Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; MILLS, *A.* 125, 71). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug concentrirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockne und destillirt den Rückstand mit festem Kali. Durch Rektifikation über Natrium, im Wasserstoffstrome, erhält man die Base wasserfrei. — Flüssig. Siedep.: 288°. Sehr wenig löslich in Wasser. Schwerer als Wasser. Riecht schwach nach Anilin, schmeckt sehr bitter. Reagirt stark alkalisch. Wirkt stark narkotisch. — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.HgCl_2$. Glänzende, rhombische Prismen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Krystallisirt aus Salzsäure in rhombischen Prismen (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (S., M.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HJ.ZnJ_2$. Feine Nadeln (M.). — Pikrat $C_{15}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol (S.).

62. Alkaloïde in den Samen von **Strophantus hispidus.** 1. **Strophantin.** Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. Neutral. Giftig (HARDY, GALLOIS, *J.* 1877, 945).

2. **Ineïn.** Nicht giftig (H., G.).

63. Alkaloïde der **Strychnosarten.**

1. **Strychnin** $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (oder $C_{22}H_{22}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* In den Krähenaugen (Brechnüssen, den Samen der Früchte von Strychnos nux vomica) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 1, 95; 3, 171). In Upas Tieuté, dem Extrakte von Strychnos Tieuté (dient den Eingeborenen der Inseln im ostindischen Archipel als Pfeilgift) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 5, 237). In den Ignatiusbohnen (den Samen von Strychnos Ignatii). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 710). — *Darstellung.* Die Krähenaugen werden mit wässrigem Alkohol ausgekocht, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann mit Magnesia vermischt und stehen gelassen. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und erhält zunächst Krystalle von Strychnin, während Brucin gelöst bleibt. Zur Reinigung wird das Strychnin an Salpetersäure gebunden (WITTSTEIN). — Man zieht die Krähenaugen mit $^1/_2$ procentiger Schwefelsäure aus, concentrirt den Auszug stark, vermischt ihn mit dem 6fachen Volumen Alkohol und etwas Bleizucker, destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab und fällt Strychnin und Brucin durch Magnesia oder Kalk. — Die Ignatiusbohnen sind viel reicher an Strychnin als die Krähenaugen. — Rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 516; KENNGOTT, *J.* 1855, 567). Spec. Gew. = 1,359 bei 18° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Schmelzp.: 284° (CLAUS, GLASSNER, *B.* 14, 773). Linksdrehend; dreht, in Fuselöl gelöst, zweimal so stark als in der Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$ (HOORWEG, *A.* 166. 76). — Löslich in etwa 7000 Thln. kalten Wassers. Es lösen 100 Thle. Benzol 0,607 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 95%) 0,936 Thle.; 100 Thle. Aether 0,08 Thle.; 100 Thle. Fuselöl 0,55 Thl. krystallisirten Strychnins (DRAGENDORFF, *J.* 1865, 739). — Bei der Oxydation mit alkoholischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ausgetrieben (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Mit salpetriger Säure entstehen Oxy- und Dioxystrychnin. Beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure entweicht 1 Mol. CO_2, und es entsteht Kakostrychnin; beim Kochen einer alkoholischen Strychninlösung mit HNO_3 wird Dinitrostrychnin gebildet. Kocht man Strychnin längere Zeit mit conc. Salzsäure, so entsteht eine krystallisirte Säure $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$ (?), die oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und rothe amorphe Salze liefert (R. SCHIFF, *J.* 1878, 910). Chlor und Brom wirken auf Strychnin substituirend. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 135—140° entstehen Dihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$ und Tryhydrostrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_5$. Beim Destilliren mit Kali wird Chinolin gebildet. — Strychnin schmeckt sehr bitter. Starkes Gift.

Reaktionen. Strychnin wird mit Vitriolöl übergossen, 1 Tropfen Salpetersäure hinzugegeben und dann ein Körnchen Bleisuperoxyd. Es entsteht eine blaue Färbung, die bald violett, roth und schliefslich gelb wird. (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 24, 400). Statt des Bleisuperoxyds wendet man besser rothes Blutlaugensalz (DAVY, *A.* 88, 402) oder $K_2Cr_2O_7$ an (OTTO, *A.* 60, 273). Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Chinin, Morphin und besonders von Zucker) bleibt die Reaktion mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entweder ganz aus oder wird doch sehr geschwächt (BRIEGER, *J.* 1850, 617), wenn man nicht

die Substanz zuerst mit Vitriolöl befeuchtet und dann das Kaliumdichromat zufügt (VOGEL, *J.* 1853, 686). — Weit empfindlicher als $K_2Cr_2O_7$ ist Ceroxyduloxyd (SONNENSCHEIN, *Fr.* 9, 495). Dasselbe giebt mit Strychnin und Vitriolöl eine viel länger andauernde Blaufärbung, die erst nach einigen Minuten violett und dann dauernd kirschroth wird. — Ebenso soll eine Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 2000 Thln. Schwefelsäure ein sehr empfindliches Gemisch sein (WENZELL, *Fr.* 10, 226). Dasselbe ist aber nur bei reinem Strychnin verwendbar (SEDGWICK, *Fr.* 20, 421). — Nachweis von Strychnin in gerichtlich-chemischen Analysen: OTTO, *J.* 1856, 755; RODGERS, GIRDWOOD, *J.* 1856, 603; J. ERDMANN, *A.* 122, 360; JANSSENS, *Fr.* 4, 48.

Nachweis von Strychnin in thierischen Stoffen: CLOETTA, *Z.* 1866, 318. Für den Nachweis von Strychnin (im Bier u. s. w.) ist die Thatsache von grofsem Werthe, dass man das freie Strychnin aus seinen Lösungen durch Thierkohle entziehen kann (HOFMANN, GRAHAM, *A.* 83, 39).

Trennung des Strychnins von Morphin: NEUBAUER, *Fr.* 9, 240.

Bestimmung von Strychnin und Brucin (in Krähenaugen u. s. w.). Die Substanz wird dreimal mit 8 Thln. sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht, die Lösung mit Magnesia neutralisirt, zum Syrup verdampft und erst mit Alkohol von 9? und dann mit Alkohol von 65% ausgekocht. Die auf $^1/_5$ eingeengte Flüssigkeit wird mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) neutralisirt und mit Benzol ausgeschüttelt. Man übersättigt nun mit Magnesia, schüttelt wieder mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und wägt den Rückstand (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 27).

Salze: NICHOLSON, ABEL, *A.* 71, 84. St = $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — St.4HFl + $2H_2O$. Lange rhombische Säulen (ELDERHORST, *A.* 74, 77). — St.HCl + $1^1/_2H_2O$. Nadeln (REGNAULT, *A.* 26, 17). Reagirt neutral (N., A.). — $(St.HCl)_2.ZnCl_2$. Quadratische Tafeln, krystallisirt aus mit $1H_2O$ in glasglänzenden Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — St.HCl.$HgCl_2$. Krystalle; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — St.$HgCl_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — St.HCl.2Hg$(CN)_2$. Glänzende Tafeln (BRANDIS, *A.* 66, 268). — (St.HCl$)_2$.$PdCl_2$. Dunkelbraune Nadeln. — $(St.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem, verdünntem Alkohol in ...glänzenden Krystallen ab. Hält $1^1/_2$ oder H_2O (SCHMIDT, *A.* 180, 295). Spec. Gew. = 1,... bei 13,5° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — St.HCl.$AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in hellorangefarbenen Krystallen. — St.$HClO_4$ + H_2O. Kleine rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser (BOEDEKER, *A.* 71, 62). — St.HBr. — St.HJ. Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. — St.HJ.J_2. Röthlichbraune Prismen (aus Alkohol) (TILDEN, *J.* 1865, 454). Rhombische Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 156). Löslich in 14000 Thln. Wasser bei 15°, ziemlich leicht in heifsem Alkohol (JÖRGENSEN, *J.* 18.., 526). — St.HJ.HgJ_2. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN). — St.HNO_3. Nadeln.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2S_6$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Strychninlösung mit einer alkoholischen Lösung von Mehrfachschwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 81; 10, 1...); beim Stehenlassen einer mit H_2S gesättigten alkoholischen Strychninlösung (E. SCHMIDT, *A.* 1.., 288). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Scheidet beim Übergiefsen mit conc. Salzsäure flüssigen Schwefelwasserstoff H_2S_2 (?) aus. — $St_2.H_2S_2O_3$ + $3H_2O$. Grofse rhombische Tafeln. Löslich in 114 Thln. kalten Wassers. Verliert bei 100° $2H_2O$ (How, *J* 1855, 571). — $St_2.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Prismen (N., A.). Krystallisirt mit $6H_2O$ in Quadratoktaëdern (RAMMELSBERG, *B.* 14, 1232; vrgl. *J.* 1857, 415; DESCLOIZEAUX). Scheidet sich aus heifsen Lösungen mit $5H_2O$ in langen, dünnen, monoklinen Prismen ab (RAMMELSBERG, DESCLOIZEAUX; SCHABUS, *J.* 1854, 516); — $St_2.H_2SO_4$ + $2H_2O$. Feine Nadeln (RAMMELSBERG). — $St_2.H_2SO_4$ + $2HgCl_2$. — $St_2.H_2CrO_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

St.H_3PO_4 + $2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser (ANDERSON, *A.* 66, ...). — $St_2.H_3PO_4$ + $9H_2O$. Grofse, rektanguläre Tafeln (ANDERSON). — $St_2.As_2O_3$. Mattweifse Würfel (aus absolutem Alkohol). Löslich in 35 Thln. kalten und in 10 Thln. siedenden Wassers (CERESOLI, *Z.* 1865, 538).

Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4^1/_2H_2O$ (EDLERHORST, *A.* ..., 83). — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_2O_4$. — Tartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4H_2O$ (ARPPE, *J.* 1851, 471); hält $7H_2O$ (PASTEUR, *J.* 1853, 421). — Ditartrat $C_{21}H_{22}N_2O_2$.$C_4H_6O_6$ + $3H_2O$. Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). Bleibt in absolutem Alkohol klar, während das ebenso zusammengesetzte Salz der Linksweinsäure darin undurchsichtig wird (PASTEUR). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Brechweinstein mit Strychnin (STENHOUSE, *A.* 129, 25). — Nadeln. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HgCy_2$. Kleine Prismen. — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_4.Fe(CN)_2$ + $8H_2O$. Blassgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen. Sehr wenig löslich kaltem Wasser (BRANDIS, *A.* 66, 257). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN.Fe(CN)_2$ + $2^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Fe(CN)_3$ + $6H_2O$. Kleine, goldgelbe Säulen

(BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Co(CN)_3 + 4H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $Ni_3Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6 + 8H_2O$ (LEE). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkokol) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 394). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.CNSH$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (DOLLFUS, *A.* 65, 221). — $2C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2PtCyS_6$. Rothe Krystalle, erhalten durch Verdunsten der Lösung von Strychninplatinchlorid in KCNS (CLARKE, OWENS, *Am.* 3, 351).

Methylstrychnin $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2.OH + 4H_2O$ (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 395). *Bildung.* Das Jodür entsteht beim Erhitzen von Strychnin mit überschüssigem Methyljodid. — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet rhombische Krystalle, die bei 130° $1H_2O$ zurückhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark alkalisch. Bildet mit $K_2Cr_2O_7$ (oder PbO_2) und H_2SO_4 eine braune, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. Schmeckt nicht bitter. Sehr wenig giftig (vrgl. BROWN, FRASER, *J.* 1868, 757). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2^1/_2HgCl_2$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Br$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J$. Perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 212 Thln. kalten Wassers. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J.J_2$. Rothbraune, diamatglänzende Tafeln. Schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 157). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.NO_3$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2)_2.SO_4 + 5H_2O$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.HSO_4$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.H_2PO_4 + 2H_2O$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.CN)_4.FeCy_2$.

Aethylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2.OH + 2H_2O$ (HOW, *A.* 92, 338). *Bildung.* Aus dem Jodür mit Ag_2O. — Kleine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dieselbe Reaktion wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Strychnin mit Aethyljodid und Weingeist auf 100°. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich bei 15° in 170 Thln. und in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Wird durch conc. Kalilauge nicht verändert. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J.J_2$. Gleicht ganz dem Methylstrychninderivat (JÖRGENSEN). — $C_{23}H_{27}N_2O_2.NO_3$. Prismen. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCrO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — Carbonat $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Isoamylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2.OH$ (HOW). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.Cl + 4H_2O$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Wird nicht durch Kali zerlegt. — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_2$. Gleicht dem Methylstrychninsalz (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_4$. Fast schwarze, glänzende Prismen und Nadeln. Ziemlich löslich in Weingeist (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.HCrO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

Strychnin und Aethylenbromid (MENETRIÈS, *J.* 1861, 542). **Strychninbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}N_2O_2.Br_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid und Alkohol auf 100°. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ nud H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. Tauscht beim Behandeln mit Silbersalzen nur ein Bromatom aus. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. Durch Behandeln des Sulfates mit Baryt erhält man die freie, nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.OH$. — $(C_{23}H_{26}BrN_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $(C_{23}H_{26}BrN_2O_2).NO_3$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.HSO_4$.

Vinylstrychnin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{22}(C_2H_3)N_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln des Bromids $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.Br$ mit Silberoxyd. — Reagirt stark alkalisch. Chlorgas in die wässrige Lösung von Vinylstrychnin geleitet, fällt pulvriges **Vinyltrichlorstrychnin** $C_{23}H_{21}Cl_3N_2O_2$, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. — Durch Abdampfen mit Salpetersäure liefert Vinylstrychnin einen orangerothen Körper $C_{23}H_{23}(NO_2)N_2O_2.HNO_3$ (?). — $(C_{23}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $C_{23}H_{25}N_2O_2.HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

Aethoxylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_4 + 2^1/_2H_2O = OH.CH_2.CH_2(C_{21}H_{22}N_2O_2).OH$. *Bildung.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von (10 Thln.) Strychnin mit (2,4 Thln.) Glykolchlorhydrin $OH.C_2H_4.Cl$ und Weingeist auf 120—160° (MESSEL, *A.* 157, 7). — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet kleine Krystallbüschel. Leicht löslich in Wasser; reagirt stark alkalisch. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl + H_2O$. Seideglänzende Büschel. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2.SO_4 + 2H_2O$. Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich.

Acetoxylstrychnin $C_{23}H_{24}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2\left\langle {O \atop CH_2} \right\rangle CO$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thle. Chloressigsäure mit 3 Thln. Strychnin auf 80° (ROEMER, *Z.* 1871, 435). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abgeschieden, bildet Krystallbüschel. — $(C_{23}H_{25}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Diacetylstrychnin $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Strychnin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BECKETT,

Wright, *Soc.* 29, 655). — Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit HCl.

Benzoylstrychnin $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Strychnin und Benzoylchlorid (Schützenberger, *A.* 108, 353). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in Säuren.

Strychninacetylchlorid $C_{23}H_{25}N_2O_3Cl = C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Strychnin und Acetylchlorid (Konrad, *J.* 1874, 876). — $(C_{23}H_{25}N_2O_3Cl)_2.PtCl_4$.

Strychninchloraceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_5ClO$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Strychnin mit $2^1/_2$ Thln. Chloraceton und Alkohol auf 130—140° (Konrad). — Krystallbüschel. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 6,5 Thle. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkalien. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Strychninreaktion. — $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl_2)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2SO_4 oder verd. Schwefelsäure das entsprechende Sulfat, welches durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure in Disulfat $C_{25}H_{27}N_2O_3Cl.HSO_4 + 1^1/_2H_2O$ übergeht. Das Sulfat liefert mit Baryt

Strychninoxyaceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_6O_2$, das krystallinisch ist.

Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von salzsaurem Strychnin (Laurent, *A.* 69, 14). Man fällt die Lösung mit NH_3 und entzieht dem Niederschlage die gechlorten Strychnine durch Alkohol. Dieselben werden mit verd. Salzsäure behandelt, wobei nur Mono- und Dichlorstrychnin in Lösung gehen. Man verdunstet die Lösung und erhält zunächst salzsaures Chlorstrychnin, das man behufs Reinigung in das Sulfat überführt (Richet, Bouchardat, *J.* 1880, 996). — Krystalle (aus 50-procentigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -104,6°$, für die Lösung in verdünnten Säuren $= -38,7°$. Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine purpurrothe, mit Salpeterschwefelsäure eine dunkelkirschrothe Färbung. Geht bei einstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Trihydrochlorstrychnin über, das sich mit Salpeterschwefelsäure violett färbt. — Chlorstrychnin verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser theilweise zersetzt. Das Platindoppesalz ist ein fast weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Chlorstrychnin besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie Strychnin. — $(C_{21}H_{21}ClN_2O_2)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystallinisch.

Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$. *Darstellung.* Das salzsaure Salz findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Monochlorstrychnins (Richet, Bouchardat). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Löst sich in verdünnten Säuren ohne Salze zu bilden. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Trihydrodichlorstrychnin.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. *Bildung.* Wird bei vollständiger Sättigung einer Lösung von salzsaurem Strychnin durch Chlorgas gefällt (Richet, Bouchardat). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, nicht in Wasser. Färbt sich mit Salpeterschwefelsäure purpurroth. Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung Trihydrotrichlorstrychnin. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrostrychnin $C_{22}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in die Lösung von Strychninnitrat in absolutem Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Dinitrostrychninnitrat mit NH_3 (Claus, Glassner, *B.* 14, 774). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, löslich in Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel in ein Produkt übergeführt, das sich äufserst leicht oxydirt. — $C_{22}H_{20}N_4O_6.HNO_3$. Gelbe Warzen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Aceton.

Kakostrychnin $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure (Clauss, Glassner). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure), gelbe, hexagonale Tafeln (aus conc. Säure). Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heifsen Säuren. Löst sich in wässriger Kalilauge mit rother und in alkoholischer Kalilösung mit violetter Farbe. Liefert mit Reduktionsmitteln ein farbloses, ungemein leicht oxydirbares Reduktionsprodukt. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{21}H_{22}N_5O_{10}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Oxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxystrychnin, beim Kochen einer Lösung von Strychninsulfat mit Kaliumnitrit (Schützenberger, *A.* 1..., 349). Man fällt die Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Oxystrychnin. — Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{28}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Dioxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_7$. *Bildung.* Siehe Oxystrychnin. — Orangerothe Prismen. Unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol leichter löslich als Oxystrychnin. Ist wahrscheinlich Dinitrostrychnin. — $(C_{21}H_{28}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4$.

Dihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Trihydrostrychnin, beim Erhitzen von Strychnin mit dem 10fachen Volumen kalt gesättigten Barytwassers, im Rohr, auf 135—140° (GAL, ETARD, *Bl.* 31, 98). — Der Röhreninhalt wird in das doppelte Volumen luftfreien Wassers gegossen, mit CO_2 gesättigt und verdunstet. Beim Verdunsten der Lösung, unter Luftabschluss, krystallisirt zunächst Dihydrostrychnin; Trihydrostrychnin bleibt in der Mutterlauge. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure. Die wässrige Lösung verändert sich sehr leicht an der Luft. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung mit Spiegelbildung. Bromwasser erzeugt zunächst eine Purpurfärbung und dann einen schieferbraunen, flockigen Niederschlag. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 nicht die Strychninreaktion. Wird von conc. Kalilauge leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz ist zerfließlich, das Tartrat bildet Prismen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Trihydrostrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_5$. *Bildung.* Siehe Dihydrostrychnin. — Gelbliche, glänzende Prismen. Verhält sich ganz wie Dihydrostrychnin, ist nur leichter zersetzbar. Das Ditartrat krystallisirt in Prismen.

2. **Brucin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Strychnin, in den Krähenaugen (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 3, 171). In der Rinde von Strychnos nux vomica (falsche Angusturarinde, früher als von Brucea antidyssenterica stammend gehalten). In kleiner Menge in den Ignatiusbohnen und in Upas Tieuté (s. Strychnin). In Caba longa, einem südamerikanischen Pfeilgifte (PALM, *J.* 1862, 373). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 70). — *Darstellung.* Bleibt in den Mutterlaugen von der Darstellung des Strychnins. Brucin ist in Alkohol leichter löslich als Strychnin. — Zur Trennung des Strychnins vom Brucin kann man die essigsaure Lösung beider Basen mit Kaliumchromat versetzen, wodurch zunächst nur Strychninchromat ausfällt (HORSLEY, *J.* 1856, 758). Oder man verdampft die essigsaure Lösung der Basen im Wasserbade, wobei Strychninacetat alle Säure verliert. Durch Uebergießen mit Wasser wird aus dem Rückstande nur Brucinacetat ausgezogen (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 983). — Die zerkleinerten Samen von Nux vomica werden mit Alkohol erschöpft, der alkoholische Auszug mit $^1/_8$ Thl. Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande fügt man Wasser und verd. Schwefelsäure und fällt die filtrirte, saure Lösung mit Soda. Der Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung mit verd. Schwefelsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Ammoniakdämpfen, in der Kälte, behandelt. (Im Filtrate vom Niederschlage durch Soda sind noch Alkaloïde enthalten, die man durch Schütteln mit $CHCl_3$ auszieht.) Das gefällte Alkaloïd wird mit wässrigem Alkohol behandelt und das aus dem Alkohol auskrystallisirte Brucin mit soviel verd. Schwefelsäure behandelt, daß die Lösung noch deutlich alkalisch bleibt. Nun wird durch KJ das Brucin gefällt, der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Soda und $CHCl_3$ behandelt. Aus dem Chloroform führt man das Brucin in verd. Säure über und fällt es dann mit NH_3 (SHENSTONE, *Soc.* 39, 453). — Krystallisirt aus verd. Alkohol in monoklinen Säulen oder Tafeln (LÜDECKE, *B.* 10, 838). Schmilzt (nach dem Entwässern bei 105°) bei 178° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 773). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch erheblich leichter als Strychnin, leicht löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D = -119$ bis $-127°$ (je nach der Concentration) (OUDEMANS, *A.* 166, 69). — Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entwickelt Brucin die Hälfte seines Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Holzgeist und Ameisensäure (BAUMERT, *A.* 70, 337). Wird von Chromsäurelösungen nicht angegriffen (CLAUS, RÖHRE). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Methylnitrit, Oxalsäure und Kakothelin (STRECKER, *A.* 91, 76; vrgl. SONNENSCHEIN, *B.* 8, 212; COWNLEY, *J.* 1876, 828). In Gegenwart von Alkohol entsteht mit HNO_3 Dinitrobrucin. Beim Kochen mit (5 procentigem) alkoholischem Natron wird **Hydrobrucin** $C_{23}H_{28}N_2O_5$ gebildet, das in mikroskopischen Krystallen anschießt, sich mit HNO_3 nicht röthet, meist amorphe, unbeständige Salze bildet und, wie es scheint, durch Erwärmen mit Vitriolöl in Brucin zurück verwandelt werden kann (SHENSTONE, *Soc.* 39, 459). — Brucin wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, aber schwächer.

Reaktionen auf Brucin. Brucin löst sich in überschüssiger Salpetersäure mit rother Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Die rothe Färbung ist sehr charakteristisch und es wird deshalb, umgekehrt, Brucin als ein empfindliches Reagenz zum Nachweise der Salpetersäure benutzt. Beim Versetzen einer wässrigen Brucinlösung mit Quecksilberoxydulnitrat tritt, in der Kälte, keine Färbung ein. Erwärmt man aber gelinde, so tritt eine dauernde Carminfärbung auf (FLÜCKIGER, *Fr.* 15, 342). Auch bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer mit verd. Schwefelsäure und Braunstein vermischten Lösung tritt eine Rothfärbung der Lösung ein (HAGER, *Fr.* 11, 201), und ähnlich wirken andere Oxydationsmittel (SCHÖNN, *Fr.* 9, 211). — Nach DRAGENDORFF (*Fr.*

18, 108) erzeugt der Zusatz einer kleinen Menge einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zu einer Lösung von Brucin in Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 9 Vol. H_2O) eine himbeerrothe Färbung, die bald rothorange und dann braunorange wird. Die Erscheinung dürfte auf der gleichen Ursache beruhen, wie die Reaktion mit HNO_3. — Die gelbe Lösung von (1 Thl.) Brucin in (25 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wird auf Zusatz von Zinnchlorür violett (PELLETIER, CAVENTOU), ebenso auf Zusatz von $NH_4.SH$ (FRESENIUS) oder NaHS (COTTON, *Z.* 1869, 728). Mit überschüssigem NaHS entsteht eine grüne Färbung. Bleibt die mit überschüssigem Zinnchlorür versetzte Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich violette Krystalle ab, die sich nicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 lösen und nur wenig in Alkohol. Sie lösen sich in Wasser und Salzsäure mit violetter, in Salpetersäure mit gelber, in Kalilauge mit grüngelber Farbe (RÖHRE, *B.* 11, 741). Dieselben Krystalle werden durch Versetzen der gelben, salpetersauren Brucinlösung mit überschüssiger, schwefliger Säure erhalten (LINDO, *J.* 1878, 912), während mit Schwefelammonium ziegelrothe, glänzende Nadeln entstehen. Diese lösen sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe (RÖHRE). — Kocht man einige Minuten lang 5 cg Brucin mit 30 ccm Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14), so färbt sich die Lösung intensiv roth und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Strychnin wird langsamer angegriffen, zeigt aber eine ähnliche, schwächere Färbung.

Salze: REGNAULT, *A.* 26, 30. Bc = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Bc.HCl. Kleine Krystallbüschel, sehr leicht löslich in Wasser. — Bc.HCl.$HgCl_2$. Nadeln (HINTERBERGER, *A.* 82, 313). — (Bc.HCl)$_2$.$PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBIG, *A.* 26, 54). — Bc.HJ. Viereckige Blättchen oder sehr kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (PELLETIER, *A.* 22, 124). — Bc.HJ.J. Sehr dünne, lange, rothgelbe Nadeln oder rhombische Blätter. Schwer löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 160). — Bc.HJ.J_2. Braunviolette, lange, prismatische Krystalle; schwer löslich in kaltem Alkohol (PELLETIER; REGNAULT, *A.* 29, 61; JÖRGENSEN; BAUER, *J.* 1874, 862). — Bc.HNO_3 + $2H_2O$. Vierseitige Prismen. Schmilzt unter totaler Zersetzung und starkem Anschwellen bei 230° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 765). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.H_2S_6 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Brucinlösung, unter Luftzutritt (E. SCHMIDT, *A.* 180, 296; *B.* 8, 1288). — Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Scheidet mit conc. Salzsäure H_2S_2 ab. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.2H_2S_6$. *Darstellung.* Man leitet H_2S in eine 1 procentige alkoholische Lösung von Brucin (SCHMIDT). — Rubinrothe Krystalle. Unlöslich. — $Bc_2.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln, löslich in 105 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Bc_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange Nadeln. — $Bc_2.H_3PO_4 + xH_2O$. Kurze, dicke Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 58).

Das Acetat kann, bei freiwilligem Verdunsten, in Krystallen erhalten werden (SHENSTONE, *Soc.* 39, 454). — Rechtsweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 5^1/_2H_2O$. Durchsichtige Blättchen, verliert bei 100° $5H_2O$. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (PASTEUR, *J.* 1853, 42). — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6$. Körnig-krystallinische Fällung (P.). — Linksweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 14H_2O$. — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Feine seidenartige Nadeln (P.). — Brucinbrechweinstein. $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_5(SbO)O_6$. Kurze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_4.FeCy_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (BRANDES, *A.* 66, 266). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCy)_3.CoCy_3 + 10H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCy)_2$. $3NiCy_2 + 10H_2O$ (LEE). — $C_{23}H_{26}N_2O_4$.CNSH. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (DOLLFUS, *A.* 65, 219).

Methylbrucin. Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$ entsteht leicht aus Brucin und CH_3J (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 398). Es schmilzt unter totaler Zersetzung und starkem Anschwellen bei 290°; beim Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung eines Harzes (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 772). — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, wurde nicht rein erhalten. Das Sulfat ist nicht giftig. — $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4$ ... $+ 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $(C_{24}H_{29}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Cl.AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Br + 2^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. — $C_{24}H_{29}N_2O_4J + 8H_2O$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_2$. Braune, diamantglänzende Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 162). — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_4$. Dunkelbraune, glänzende, rektanguläre Prismen (JÖRGENSEN). — $(C_{24}H_{29}N_2O_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Strahlige Krystallmasse; — $C_{24}H_{29}N_2O_4.HSO_4$ + $2H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Aethylbrucin. Das Jodür $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$ entsteht aus Brucin und $C_2H_5.J$ (GUNNING, *J.* 1856, 546). Es bildet kleine Krystalle, die sich leicht in heißem Alkohol lösen, aber schwer in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 164). Wird von Kali nicht zerlegt. Mit Ag_2O entsteht das stark alkalische, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Aethylbrucin. Es giebt mit HNO_3 dieselbe Färbung wie Brucin. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Sehr dünne, in Halbkugeln gruppirte, seideglänzende

Nadeln (aus kochendem Wasser (J.) — $C_{22}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_2$. Kupferfarbene, undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN); — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_4 + 2H_2O$. Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Isoamylbrucin. Das Chlorid $C_{23}H_{26}(C_5H_{11})N_2O_4.Cl + H_2O$ entsteht aus Brucin, Isoamylchlorid und Alkohol bei 100° (JÖRGENSEN). Es löst sich sehr leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in Schuppen. Das freie Isoamylbrucin ist stark alkalisch und giebt mit HNO_3 eine rothe Färbung. — $(C_{28}H_{37}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle (aus heißem Wasser). — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blättchen. — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_5$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln.

Allylbrucinjodid $C_{23}H_{26}(C_3H_5)N_2O_4.J + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (JÖRGENSEN). — $(C_{26}H_{31}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_4 + H_2O$. Goldgrüne, vierseitige Prismen.

Brucin und Aethylenbromid (SCHAD, *A.* 118, 207). **Brucinbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Br + 3H_2O$ entsteht aus Brucin und Aethylenbromid bei 100° und krystallisirt (aus heißem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Tauscht gegen Silbersalze nur ein Bromatom aus, beim Kochen mit Wasser und Ag_2O werden aber beide Bromatome eleminirt. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Vinylbrucin $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen von Brucinbromäthyliumbromid mit Wasser und Silberoxyd (SCHAD). — Undeutlich krystallinischer Firniss. Reagirt stark alkalisch. — $(C_{25}H_{29}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellcitronengelber Niederschlag. — $C_{25}H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Brucinsulfat in wässrigem Alkohol mit Brom (LAURENT, *J.* 1847/48, 629). — Kleine, bräunliche Nadeln. Röthet sich nicht mit Salpetersäure.

Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}N_4O_8 = C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von conc. Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 766). — Zinnoberrothes, sammetglänzendes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Säuren, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Basen sehr leicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure in Kakothelin, CO_2, Oxalsäure und Methylnitrit. Auch mit Vitriolöl entsteht Kakothelin. Wird von Reduktionsmitteln ($SnCl_2$, Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure) in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das sich aber an der Luft äußerst leicht oxydirt und bräunt. — $(C_{23}H_{24}N_4O_8.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Kakothelin $C_{20}H_{22}N_4O_9 + H_2O = C_{20}H_{20}(NO_2)_2N_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von wasserfreiem Brucin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (STECKER, *A.* 91, 76; vrgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 631; ROSENGARTEN, *A.* 65, 111). — Orangegelbe Blättchen (aus wässriger Salzsäure). Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Liefert mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zunächst ein sehr unbeständiges violettes Reduktionsprodukt und dann, beim Erwärmen, farblose oder schwach gelbliche Körper (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 770). — $(C_{20}H_{22}N_4O_9)_2.BaO + 7H_2O$. Braunes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{20}H_{22}N_4O_9.HCl)_2.PtCl_4$. Voluminöse, gelbe Nadeln.

64. Thalictrin. *Vorkommen.* In Thalictrum macrocarpum (DOASSANS, *Bl.* 34, 85). — Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wirkt wie Akonitin, aber viel weniger giftig.

65. Taxin. *Vorkommen.* In den Samen und Blättern von Taxus baccata *L.* (LUCAS, *J.* 1856, 550). — *Darstellung.* Die Pflanzentheile werden mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit säurehaltigem Wasser geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit NH_3 gefällt (MARMÉ, *Bl.* 26, 417). — Krystallinisch. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Ligroïn. Schmelzp.: 80°. Liefert amorphe Salze.

66. Theobromin (Dimethylxanthin) $C_7H_8N_4O_2 =$ $(CH_3)N.CH : C.N(CH_3)$ / $CO.NH.C : N$ $>CO$.

Vorkommen. In den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao *L.* (Central-Amerika) (WOSKRESENSKY, *A.* 41, 125). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Xanthinblei mit Mythyljodid auf 100° (E. FISCHER, *B.* 15, 454). $Pb.C_5H_2N_4O_2 + 2CH_3J = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 + PbJ_2$. — *Darstellung.* Die gepressten (entölten) Cacaobohnen werden mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und

dann mit überschüssiger Magnesia im Wasserbade eingetrocknet. Aus dem Rückstand wird durch Alkohol Theobromin ausgezogen (DRAGENDORFF, *B.* 11, 1689). — Mikroskopische Krystalle des rhombischen Systems (KELLER, *A.* 92, 75). Sublimirt unzersetzt bei 290—295°. 1 Thl. Theobromin löst sich bei 0° in 1600 Thln., bei 20° in 660 Thln., bei 100° in 55 Thln. Wasser (MITSCHERLICH, *J.* 1859, 595); bei 17° in 1600 Thln., bei 100° in 148,5 Thln. Wasser (DRAGENDORFF). 1 Thl. löst sich in 47 Thln. kochendem und in 1400 Thln. kaltem Alkohol (M.); bei 17° in 4284 Thln. und bei Siedehitze in 422,5 Thln. absolutem Alkohol (TREUMANN, *J.* 1878, 872). 1 Thl. löst sich in 600 Thln. kochendem und in 17000 Thln. kaltem Aether (M.), in 105 Thln. siedendem Chloroform (T.). Liefert bei der Oxydation mit Chlorwasser Amalinsäure (ROCHLEDER, *A.* 71, 9). (Nachweis von Theobromin durch Darstellung von Amalinsäure). Hierbei entstehen noch Methylharnstoff und Methylalloxan (E. FISCHER, *B.* 15, 32), und Methylparabansäure. Mit $KClO_3$ und HCl entstehen Apotheobromin und Methylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 107). Mit Chromsäuregemisch erhält man Methylparabansäure, CO_2 und Methylamin. Verhalten von Theobromin gegen ein Gemisch von PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure: GLASSON, *A.* 61, 340; ROCHLEDER, *A.* 79, 124; — gegen elektrolytischen Sauerstoff: ROCHLEDER.

Quantitative Bestimmung des Theobromins. Die Cacaobohnen u. s. w. werden mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Natronlauge versetzt und bis auf 50 ccm eingedampft. Man säuert dann mit H_2SO_4 an und fällt die filtrirte Lösung mit phosphorwolframsaurem Natrium (100 g Natriumwolframat, 60—80 g Natriumphosphat, 500 ccm salpetersäurehaltiges Wasser). Man erwärmt, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit 6—8-procentiger Schwefelsäure und zerlegt ihn dann durch Baryt. Die Lösung wird durch H_2SO_4 (und dann durch etwas $BaCO_3$) von Baryt befreit, eingedampft und der Rückstand gewogen. Durch Glühen bestimmt man die im Rückstande befindliche Menge Asche (WOLFRAM, *Fr.* 18, 346). Die (bei 100°) getrockneten Cacaobohnen halten 1,34—1,66 %, die Schalen 0,42—1,11 % Theobromin (WOLFRAM). TROJANOWSKY (*J.* 1877, 1206) fand in den Bohnen 1,2—4,6 %; DRAGENDORFF in den Schalen 0,3 % Theobromin.

Salze: GLASSON. — $C_7H_8N_4O_2.HCl$. Krystalle. Verliert bei 100° alle Säure. — $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, monokline Prismen (G.; KELLER). — $C_7H_8N_4O_2.HJ.J_3$. Schwarzbraune, glänzende Prismen. Wird durch Wasser sofort zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 332). — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$. Schiefe, rhombische Säulen. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3.AgNO_3$. Silberglänzende Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). — $Ag.C_7H_7N_4O_2 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit $AgNO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 170). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser.

Bromtheobromin $C_7H_7BrN_4O_2$. Schmilzt unter geringer Zersetzung gegen 310°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Verhält sich wie eine Säure (E. FISCHER, *B.* 14, 644).

Apotheobromin $C_6H_5N_3O_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Methylalloxan, beim Behandeln von Theobromin mit HCl und $KClO_3$ (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108). — *Darstellung.* Wie bei Apokaffeïn. — Krystallpulver. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Wird von H_2S zu Dimethylalloxantin reducirt.

Methyltheobromin (Kaffeïn, Theïn) $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O =$
$(CH_3)N.CH : C.N(CH_3)$
$CO.N(CH_3).C : N$ $>CO$. *Vorkommen.* In den Kaffeebohnen (ROBIQUET, PELLETIER; CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 4, 108); in den Kaffeeblättern (STENHOUSE, *A.* 89, 244; CORPUT, *A.* 93, 127). Im Thee (JOBST, *A.* 25, 63; MULDER, *A.* 28, 319). In der Guarana (brasilianisches Nahrungsmittel aus den Früchten der Paullinia sorbilis bereitet) (BERTHEMOT, DECHASTELUS, *A.* 36, 90). Im Paraguaythee (aus den Blättern von Ilex paraguayensis (STENHOUSE, *A.* 45, 368; 46, 228). In den Kolanüssen, den Samen des Kolabaumes (Cola acuminata *R. Br.*) (ATTFIELD, *J.* 1865, 632). — *Bildung.* Beim Behandeln von Theobrominsilber mit Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 170). $Ag.C_7H_7N_4O_2 + CH_3.J = CH_3.C_7H_7N_4O_2 + AgJ$. — *Darstellung.* 1 Thl. Thee wird in 4 Thln. heifsen Wassers aufgeweicht, dann 1 Thl. gelöschter Kalk hinzugefügt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen (CAZENEUVE, CAILLOL, *Bl.* 27, 199). — Für die Darstellung im Grofsen wird der wässrige Auszug des Thees, unter Zusatz von Bleiglätte, zum Syrup concentrirt und dann mit Pottasche und Alkohol versetzt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeïn aus Wasser und aus Benzol um (GROSSCHOPFF, *J.* 1866, 470). — Feine seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 234—235° (STRECKER). Sublimirt unzersetzt. Spec. Gew. = 1,23 bei 19° (PFAFF, *Berz. Jahresb.* 12, 261). Es lösen bei 15—17° je 100 Thle.: Wasser —1,35 Thle.; Alkohol (von

85%) —2,3 Thle., Alkohol (absoluter) —0,61 Thle.; Aether (absoluter) —0,044 Thle.; CS_2 —0,059 Thle.; $CHCl_3$ —12,97 Thle. wasserfreies Kaffeïn. Bei Siedehitze lösen je 100 Thle.: Alkohol (absoluter) —3,12 Thle.; Aether (absoluter) —0,36 Thle.; CS_2 —0,454 Thle.; $CHCl_3$ —19,02 Thle. wasserfreies Kaffeïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 65° 45,5 Thle. wasserfreies Caffeïn (COMMAILLE, *B.* 8, 1591). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheiltes, Kaffeïn entsteht zuerst Chlorkaffeïn, dann erfolgt Spaltung in Dimethylalloxan und Methylharnstoff. Das Dimethylalloxan zerfällt dann weiter in Chlorcyan, Methylamin, Amalinsäure und Cholestrophan. Aehnlich wirkt Salpetersäure. Mit Brom liefert Kaffeïn zunächst ein unbeständiges, orangerothes, amorphes Additionsprodukt $C_8H_{10}N_4O_2.Br_2$, das mit Kali Kaffeïn regenerirt (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 85). Erhitzt man Kaffeïn mit (3 At.) Brom und (20 Thln.) Wasser auf 100°, so entstehen Bromkaffeïn, Amalinsäure und Cholestrophan. Bei Anwendung von 4 At. Brom erhält man Bromkaffeïn, Methylamin und Cholestrophan, und bei 6 At. Brom fehlt das Bromkaffeïn ganz (MALY, HINTEREGGER). Mit Chromsäuregemisch entstehen Cholestrophan, CO_2 und Methylamin. $C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2(CH_3) + NH_3$ (MALY, HINTEREGGER, *M.* 1, 138). Beim Kochen mit Baryt (oder alkoholischem Kali) zerfällt Kaffeïn zunächst in CO_2 und Kaffeïdin und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin. Concentrirte Salzsäure ist bei 200° ohne Wirkung; bei 240—250° entstehen CO_2, NH_4Cl, Methylamin u. a. Körper (SCHMIDT, *B.* 14, 813). Schwache Base, die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Schmeckt schwach bitter. Giftig; 0,4—0,5 g tödten Katzen in $^1/_2$—2 Stunden (STRAUCH, *J.* 1867, 808). Künstliche Respiration macht das Gift unschädlich (AUBERT, *J.* 1872, 805).

Reaktionen auf Kaffeïn. Kaffeïn hinterlässt beim Abdampfen mit con. Salpetersäure einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst (Murexidprobe) (ROCHLEDER, *A.* 69, 120). Kaffeïn, mit etwas Chlorwasser verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit NH_3 aber wieder roth wird (SCHWARZENBACH, *J.* 1861, 871).

Quantitative Bestimmung des Kaffeïns (WEYRICH, *Fr.* 12, 104). Man kocht die zu analysirende Substanz wiederholt mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Auszug zum Syrup, giebt dann Magnesia bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne und zieht mit $CHCl_3$ aus (MULDER; WEYRICH). Ebenso verfährt MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 226), nur zieht er die trockne Masse mit kochendem Benzol aus. Die Lösung des Kaffeïns wird verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er muss sich völlig klar in Wasser lösen. Sind Fetttheile beigemengt, so kocht man das Kaffeïn wiederholt mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung zur Trockne und wägt (COMMAILLE, *Bl.* 25, 261). — MARKOWNIKOW fand im Thee 2,08—2,44% Kaffeïn. Die Güte des Thees (sein Wohlgeschmack) hängt nicht vom Kaffeïn ab. — STENHOUSE (*A.* 102, 126) fand in den Kaffeebohnen 0,8—1,0%; in getrockneten Kaffeeblättern 1,26%; im Paraguaythee 1,2%, in der Guarana 5,07% Kaffeïn. Die rohen Kaffeebohnen halten 0,5—1% (GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL, *J.* 1856, 815), 0,71—0,85% (AUBERT, *J.* 1872, 805) Kaffeïn. Beim Rösten des Kaffees entweicht nur wenig Kaffeïn, denn dunkel gerösteter Kaffee enthält 0,93% Kaffeïn. (Aus stark gebrannten Bohnen wird das Kaffeïn leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten) (AUBERT).

Salze: E. SCHMIDT, *B.* 14, 814. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl$. Monokline Krystalle (HERZOG, *A.* 26, 344; 29, 171). Hält $2H_2O$. Hinterlässt bei 100° reines Kaffeïn (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.2HCl$. Wasserfreies Kaffeïn absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 302). — $C_8H_{10}N_4O_2.HgCl_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser und Alkohol (NICHOLSON, *A.* 62, 78; HINTERBERGER, *A.* 82, 316). — $(C_8H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle (STENHOUSE, *A.* 46, 229); löslich in 20 Thln. kalten Wassers und in 50 Thln. kalten Alkohols (STAHLSCHMIDT, *J.* 1861, 773). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr + 2H_2O$. Krystalle (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2.2HJ$ sind sehr zersetzlich (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ.J_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange, metallgrüne Prismen; äußerst leicht löslich in Weingeist (TILDEN, *Z.* 1865, 455). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.ClJ$. Prismen (TILDEN, *Z.* 1866, 350). — $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3 + 2H_2O$. Dicke Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.AgNO_3$. Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$. Nadeln; krystallisirt auch zuweilen mit $1H_2O$ (SCH.).

Acetat $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$. Nadeln (SCH.). — Butyrat $C_8H_{10}N_4O_2.C_4H_8O_2$. Kurze Nadeln (SCH.). — Isovalerianat $C_8H_{10}N_4O_2.C_5H_{10}O_2$. Fettglänzende Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.Hg(CN)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 341). — Kaffeesaures Kaffeïn $C_8H_{10}N_4O_2.C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Kurze Nadeln (HLASIWETZ, *A.* 142, 226).

Methylkaffeïn. Das Jodid $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J$ entsteht leicht aus Kaffeïn und CH_3J (TILDEN, *Z.* 1865, 456). Es bildet große Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen und weniger in Alkohol. — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J.J_2$.

Aethylkaffeïn. Beim Erhitzen von Kaffeïn mit Aethyljodid auf 120° entsteht das Superjodid des Aethylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5J.J_2$ (TILDEN). Es bildet glänzende Blätter. — $(C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Chlorkaffeïn $C_8H_9ClN_4O_2$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch in Wasser vertheiltes Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435). — Nadeln (aus Alkohol).

Bromkaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 10 g getrocknetes Kaffeïn in 50 g kalten Brom ein, erhitzt nach 12 Stunden die Masse auf 100 und schliefslich auf 150°, entfärbt durch SO_2, löst in conc. Salzsäure und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 14, 639). — Mikroskopische Nadeln (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 614). Schmelzp.: 206° (F.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure und Salzsäure. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 91). Leicht löslich in NH_3 (Unterschied von Amalinsäure). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° Amidokaffeïn; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Aethoxykaffeïn gebildet. Wird beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird aber sehr leicht Kaffeïn regenerirt (M., H.).

Nitrokaffeïn $C_8H_9N_5O_4 = C_8H_9(NO_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen von Kaffeïn mit conc. Salpetersäure (SCHULTZEN). — Das von STENHOUSE (*A.* 46, 229) früher dargestellte Nitrokaffeïn ist Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (ROCHLEDER, *A.* 73, 57).

Amidokaffeïn $C_8H_{11}N_5O_2 = C_8H_9(NH_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Bromkaffeïn mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (E. FISCHER, *B.* 14, 639). — Feine Krystalle. Schmilzt und destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich leicht in conc. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Hydroxykaffeïn $C_8H_{10}N_4O_3 = CO\langle{N(CH_3).C(OH):C.N(CH_3) \atop N(CH_3).C:N——CO}$. *Bildung.* Aethoxykaffeïn zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in $C_2H_5.Cl$ und Hydroxykaffeïn (FISCHER). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 350° und destillirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in Wasser. Wird von Salpetersäure und Brom schon in der Kälte zersetzt. Giebt mit Chlorwasser dieselbe Reaktion (Amalinsäure) wie Kaffeïn. Verbindet sich leicht mit Basen.

Bromid $C_8H_{10}N_4O_3.Br_2$. Entsteht durch Zusammenbringen von trocknem Hydroxykaffeïn mit trocknem Brom (F.). — Feste, rothe Masse. Sehr unbeständig. Giebt mit Alkohol Diäthoxyhydrokaffeïn.

Aethoxykaffeïn $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$. *Darstellung.* Man kocht 3 Thle. Bromkaffeïn mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. Alkohol (FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Hydroxykaffeïn ein.

Dimethoxyhydrokaffeïn $C_{10}H_{16}N_4O_5 = CO\langle{N(CH_3).C(OH)(OCH_3).C(OCH_3) \atop N(CH_3).C:N.CO——N(CH_3)}$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit Holzgeist (F.). — Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Methylamin, Holzgeist und Apokaffeïn.

Diäthoxyhydrokaffeïn $C_{12}H_{20}N_4O_5 = C_8H_9(OH)N_4O_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols (F.). — *Darstellung.* Man suspendirt 10 Thle. Hydroxykaffeïn in 50 Thln. absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12—15 Thle. Brom hinzu (FISCHER, *B.* 14, 1906). — Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 195—205° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol und in Alkalien. Verhält sich gegen HCl wie die Methylverbindung.

Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit HCl und $KClO_3$ bei 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 100). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + O_2 = C_7H_7N_3O_5 + CH_3.NH_2$. Bei raschem Verdampfen von (2 g) Diäthoxyhydrokaffeïn mit (5 g) Salzsäure (von 35%) im Wasserbade (FISCHER, *B.* 14, 642). — *Darstellung.* Man übergiefst Kaffeïn mit HCl (spec. Gew. = 1,06) und trägt $KClO_3$ ein, doch so, dafs die Temperatur nicht über 50° steigt. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich Apokaffeïn aus (MALY, ANDREASCH). — Scheidet sich aus concentrirten, heifsen Lösungen als Harz ab, das langsam krystallinisch erstarrt; krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung allmählich in Prismen. Schmelzp.: 144—145° (M., H.); 147—148° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem Alkohol und noch leichter in Aether. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt; entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2 und liefert Hypokaffeïn und Kaffursäure (F.). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und Kaffursäure (M., H.).

Hypokaffeïn $C_6H_7N_3O_3$. *Bildung.* Siehe Apokaffeïn. — Krystalle. Schmelzp.:

181°. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser erst in CO_2 und Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure (?). Sehr beständig gegen Oxydationsmittel und gegen HJ. Verbindet sich mit Basen. — Das Baryumsalz ist in Wasser äufserst leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. — Das Silbersalz bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Tafeln.

Kaffolin $C_5H_9N_3O_2 = \begin{matrix} CH_3.NH.C:N \\ OH.\dot{C}H.N(CH_3) \end{matrix} > CO$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Hypokaffeïn mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. Wird am leichtesten erhalten durch zweistündiges Erwärmen von Hypokaffeïn mit einer conc. Lösung von Bleiessig (FISCHER, *B.* 14, 1907). $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$. — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 194—196°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure; wird von salpetriger Säure, schon in der Kälte, völlig zerstört. Wird beim Kochen mit conc. Barytwasser sehr langsam zerlegt in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure. Liefert mit Chromsäuregemisch Cholestrophan. $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methylharnstoff $C_2H_6N_2O$ gebildet. Zerfällt mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, schon in der Kälte, in Methylharnstoff und Methyloxaminsäure (E. FISCHER, *B.* 15, 30). $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = NH_2.CO.NH(CH_3) + NH(CH_3).CO.CO_2H$. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht, in der Kälte, Dimethyloxamid. $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + CO_2 + NH_3$.

Kaffursäure $C_6H_9N_3O_4 = \begin{matrix} OH.C(CO_2H).N(CH_3) \\ CH_3.NH.C : N.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Siehe Apokaffeïn (FISCHER, *B.* 14, 1909). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hypokaffeïns und wird daraus gewonnen durch Abdampfen zur Trockne und Waschen des Rückstandes mit eiskaltem Wasser. — Scheidet sich beim Stehen der alkoholischen Lösung in glänzenden, schiefen Tafeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt unter Aufschäumen bei 210—220°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch kein Cholestrophan. Wird von HJ leicht zu **Hydrokaffursäure** $C_6H_9N_3O_3$ reducirt, die in Nadeln krystallisirt, bei etwa 245° schmilzt und sehr unbeständig gegen Oxydationsmittel ist. Kaffursäure zerfällt beim Kochen mit einer conc. Bleiessiglösung in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff. $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3.NH_2 + C_2H_6N_2O$. Kaffursäure ist eine schwache Säure; das leicht lösliche Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_6H_8N_3O_4$. Tafeln (charakteristisch).

Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) $C_{12}H_{14}N_4O_8 = CO\left\langle\begin{matrix} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix} CO.N(CH_3) \\ CO.N(CH_3) \end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Kaffeïn oder Theobromin mit Chlor oder Salpetersäure (ROCHLEDER, *A.* 71, 1). $2C_8H_{10}N_4O_2 + 6Cl + 3H_2O = C_{12}H_{12}N_4O_7 + 2CN.Cl + 2NH_2.CH_3 + 4HCl$. Bei der Reduktion von Dimethylalloxan durch H_2S (E. FISCHER, *B.* 14, 1912). — *Darstellung.* Man trägt in eine 50° warme Lösung von 15 Thln. Kaffeïn in 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 45 Thln. Wasser allmählich 7 Thle. $KClO_3$ ein. Die klare Lösung (von Dimethylalloxan) wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das freie Chlor durch SO_2 zerstört und dann durch H_2S Amalinsäure ausgefällt. Man krystallisirt diese aus kochendem Wasser um (FISCHER). — Dem Alloxantin ähnliche Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, wenig löslich in heifsem Wasser. Bringt auf der Haut eben solche rothe, übelriechende Flecke hervor wie Alloxantin. Giebt mit Kali, Natron und Baryt dunkel veilchenblaue Verbindungen. Ammoniakgas färbt Amalinsäure allmählich auch dunkelviolett, und die entstandene Verbindung (Murexoïn) löst sich dann mit purpurrother (Murexid-) Farbe in Wasser. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in CO_2 und Dimethyloxamid (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 106). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + O_3 = 4CO_2 + 2C_2O_2(NH.CH_3)_2$. Mit Eisenvitriol und NH_3 entsteht eine indigblaue Lösung. Reducirt Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Dimethylalloxan und mit Chlorwasser Cholestrophan (Dimethylparabansäure). Wird von H_2S, in der Wärme, zu Dimethyldialursäure $C_6H_8N_2O_4$ reducirt, die schon an der Luft wieder in Amalinsäure übergeht (MALY, ANDREASCH). Mit Dimethylalloxan verbindet sich diese Dimethyldialursäure zu Amalinsäure. Mit Ammoniumdisulfit entsteht ein Körper $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). Amalinsäure verbindet sich mit Cyanamid zu Cyamidoamalinsäure. Amalinsäure reagirt schwach sauer.

Murexoïn (Tetramethylmurexid?) $C_{12}H_{16}N_6O_6 = C_8(CH_3)_4N_5O_6.NH_4$ (?). *Darstellung.* Man setzt trockne Amalinsäure den Dämpfen von Ammoniakgas und Luft aus (ROCH-

LEDER, *J.* 1850, 436). — Zinnoberrothe, vierseitige Prismen, an denen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflektiren. Löslich in Weingeist und Wasser. Die wässrige Lösung ist tief purpurroth gefärbt und wird auf Zusatz von Kali, oder auch beim Verdampfen, farblos.

Verbindung $C_{12}H_{15}N_5O_8$ (?). *Bildung.* Beim Stehenlassen einer mit überschüssiger, concentrirter Ammoniumdisulfitlösung versetzten Amalinsäurelösung (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 503). — Farblose, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

Cyamidoamalinsäure $C_{13}H_{14}N_6O_7$. *Bildung.* Durch Aufkochen einer Lösung von 4 g Amalinsäure und 2 g Cyanamid in 100 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 3, 433). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN.NH_2 = C_{13}H_{14}N_6O_7 + H_2O$. — Kurze, stark glänzende Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung purpurrother Dämpfe. Langsam löslich in NH_3, viel leichter in Natronlauge; löslich in Mineralsäuren. Die alkalischen Lösungen reduciren Silberlösung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure.

Kaffeïdin $C_7H_{12}N_4O$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, NH_3 und Methylamin, beim Kochen von Caffeïn mit gesättigtem Barytwasser (STRECKER, *A.* 123, 360). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Kaffeïn mit 10 Thln. krystallisirtem Barythydrat (SCHMIDT, *B.* 14, 816), entfernt den Baryt durch Schwefelsäure und verdunstet. Das ausgeschiedene Kaffeïdinsulfat wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616). — Oelig. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Liefert bei der Oxydation Methylamin. Wird von Ag_2O, schon in der Kälte, oxydirt. Zerfällt bei mehrtägigem Kochen mit Barytlösung in Methylamin, CO_2, NH_3, Ameisensäure und Sarkosin (SCHULTZEN; STRECKER, ROSENGARTEN, *A.* 157, 1). $C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$.

Salze: E. SCHMIDT. — $C_7H_{12}N_4O.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. Große, orangegelbe Nadeln. — $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$. Lange Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist (ST.). Hält zuweilen $1H_2O$ (SCH.).

Aethylkaffeïdin. Das Jodür $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ$ entsteht leicht aus Kaffeïdin und C_2H_5J. Es krystallisirt in feinen Nadeln (E. SCHMIDT). Das freie Aethylkaffeïdin verbindet sich mit $C_2H_5.J$.

Aethyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_2 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$. *Bildung.* Aus Theobrominsilber und Aethyljodid (PHILIPS, *B.* 9, 1308). — Kleine Krystalle; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Schmilzt oberhalb 270°. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe Reaktion wie Kaffeïn. Schwache Base. — $Ag.C_9H_{11}N_4O_2$. Niederschlag.

67. Alkaloïde der **Veratrumarten.**

a. Alkaloïde im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 338).

1. **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$. (Ist das bisher Veratrin genannte Alkaloïd von MERCK, *A.* 95, 200; SCHMIDT, KÖPPEN, *A.* 185, 224; WEIGELIN, *Chem. Centralbl.* 1872, 229). — *Darstellung.* 100 Thle. Sabadillsamen werden mit 1 Thl. Weinsäure und Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug concentrirt, durch Zusatz von Wasser von einem Harz befreit und dann mit Soda und Aether behandelt. Die Aetherlösung wird mit wässriger Weinsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit wieder mit Soda und Aether behandelt. Man vermischt nun die Aetherlösung mit Ligroïn und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich erst ein Syrup ab und dann Krystalle von Cevadin, welche man absaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Syrup besteht wesentlich aus Veratrin und Cevadillin (WRIGHT, LUFF). Ausbeute aus 10 k Samen: 60—70 g Alkaloïde, aus denen 8—9 g reines Cevadin, 5—6 g Veratrin und 2—3 g rohes Cevadillin isolirt werden konnten. — Nadeln oder compakte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° (SCHMIDT, KÖPPEN). Scheidet sich aus ätherischer Lösung firnissartig ab. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft und werden undurchsichtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Inaktiv (BUIGNET, *J.* 1861, 49). Löst sich in warmer, concentrirter Salzsäure mit tief dunkelvioletter Farbe (MERCK), die beim Kochen intensiv roth wird (TRAPP, *J.* 1862, 376). Färbt sich beim Uebergießen mit Vitriolöl gelb und dann karminroth (s. Veratrin). Zerreibt man Cevadin mit der 2—4-fachen Menge Zucker und setzt einige Tropfen Vitriolöl hinzu, so erscheint nach einiger Zeit, in Folge von Wasseranziehung, eine dunkelgrüne und dann tiefblaue Färbung (charakteristisch) (WEPPEN, *Fr.* 13, 454). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Methylcrotonsäure und Cevin. Reagirt alkalisch; die Salze sind, bis auf das Golddoppelsalz, amorph. — Sehr giftig; kleine Mengen wirken äußerst brechenerregend. Die kleinste Menge in die Nase gebracht bewirkt heftiges Niesen.

Salze: MERK; SCHMIDT, KÖPPEN. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl$. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.HgCl_2$. Kry-

tallinischer Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zersetzt sich theilweise beim Waschen mit Wasser. — $(C_{32}H_{49}NO_9.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag; wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{32}H_{49}NO_9.HJ.J_2$. Amorph, rothbraun. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). — $(C_{32}H_{49}NO_9)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Amorph.

Benzoylcevadin $C_{39}H_{53}NO_{10} + 1^1/_2H_2O = C_{32}H_{48}(C_7H_5O)NO_9$. *Darstellung.* Aus Cevadin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF). — Braune, körnige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 170—180°. — $C_{39}H_{53}NO_{10}.HCl.AuCl_3$.

Cevin $C_{27}H_{43}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylcrotonsäure, beim Kochen von Cevadin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Fuselöl, wenig in Aether. Die Salze sind amorph. — $C_{27}H_{43}NO_8.HJ.HgJ_2$ (bei 100°). Niederschlag.

2. **Veratrin** $C_{37}H_{53}NO_{11}$. *Darstellung.* Der bei der Darstellung von Cevadin erhaltene Syrup hinterlässt beim Behandeln mit Aether Cevadillin, während Veratrin in Lösung geht. Man reinigt dasselbe durch Lösen in verd. Schwefelsäure, Fällen mit NH_3, Uebergießen des Niederschlages mit verd. Salpetersäure und Zerlegen des unlöslichen Nitrates mit Soda und Aether (WRIGHT, LUFF; vrgl. COUERBE, *A.* 9, 108). — Firniss. Schmelzp.: 180°. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Natron in Veratrinsäure und Verin. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die ebenso wie beim Cevadin, tiefroth wird; nur fluorescirt die Lösung nicht dunkelgrün, wie bei Cevadin. Liefert krystallisirte Salze. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle; das Nitrat ist fast unlöslich in siedendem Wasser. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der hornartig eintrocknet. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.H_2SO_4 + 10H_2O$ (?). Sehr feine Nadeln, die beim Trocknen eine hornartige Masse bilden.

Verin $C_{28}H_{45}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Veratrinsäure, beim Kochen von Veratrin mit alkoholischem Natron (W., L.). $C_{37}H_{53}NO_{11} + H_2O = C_7H_4(CH_3)_2O_4 + C_{28}H_{45}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Erweicht bei 95°, wird dann zähe und bei 130° völlig flüssig. Gleicht ganz dem Cevin. Bildet amorphe Salze.

3. **Cevadillin** $C_{34}H_{53}NO_8$. *Darstellung.* Das unlöslich abgeschiedene Cevadillin (s. Darstellung von Veratrin) wird in Weinsäure gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und mit Aether geschüttelt, wobei das Cevadillin zurückbleibt (WRIGHT, LUFF). — Firniss. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Benzol, leicht in Fuselöl. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Natron Methylcrotonsäure (?). — Die Salze $C_{34}H_{53}NO_8.HCl.AuCl_3$ und $C_{34}H_{53}NO_8.HJ.HgJ_2$ sind gelatinöse Niederschläge.

b. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 405). Die Wurzeln enthalten wesentlich Jervin (vrgl. SIMON, *A.* 24, 214), neben 3 anderen Basen, die sämmtlich kein Nießen bewirken. Daneben halten sie noch eine kleine Menge eines Nießen bewirkenden Alkaloïds (Cevadin ?).

1. **Jervin** $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Die getrockneten Wurzeln werden mit ($^1/_2$ %) Weinsäure und Alkohol ausgezogen, wobei der alkoholische Auszug immer wieder auf frische Wurzeln gegossen wird, um eine möglichst conc. Lösung zu erzielen. Dann wird der Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die filtrirte Lösung mit Natron und Aether behandelt, wobei Pseudojervin ungelöst zurück bleibt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Weinsäure und behandelt die saure Flüssigkeit mit Natron und wenig Aether wodurch Veratralbin, gemengt mit Jervin und etwas Pseudojervin und Rubijervin, unlöslich abgeschieden wird. Aus der Aetherlösung krystallisirt nun, bei freiwilligem Verdunsten, Jervin, gemengt mit Rubijervin. Dasselbe wird mit verd. Schwefelsäure digerirt und das unlösliche Sulfat durch Soda zerlegt. Im Filtrat von Jervinsulfat befindet sich Rubijervin. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 231—237°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (WILL, *A.* 35, 116). Sehr schwer löslich in Aether; löst sich, bei Gegenwart von den anderen, amorphen Basen, sehr viel leichter in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe; durch Wasseranziehung geht die Färbung in braun, olivengrün und smaragdgrün über. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Die Salze (mit HCl, HNO_3, H_2SO_4) sind sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser. — $(C_{26}H_{37}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgeber, flockiger Niederschlag (WILL). — $C_{26}H_{37}NO_3.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **Rubijervin** $C_{26}H_{43}NO_2$. *Darstellung.* Das Filtrat vom Jervinsulfat wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 236° (cor.). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung bräunlich-blutroth und zuletzt purpurbraun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren

und lösen sich leicht in Wasser. — $C_{26}H_{43}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, undeutlich krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

3. **Pseudojervin** $C_{29}H_{43}NO_7$. *Darstellung.* Das ausgeschiedene Pseudojervin wird durch Auflösen in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure von einem Gehalte an Jervin befreit, dann durch Soda in Freiheit gesetzt, an HCl gebunden und das schwerlösliche salzsaure Salz durch Soda zerlegt. — Krystalle, sehr ähnlich dem Jervin. Schmilzt bei 299° unter Bräunung. Giebt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Jervin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Sehr schwer löslich in Aether. — Das salzsaure Salz $C_{29}H_{43}NO_7.HCl + 2H_2O$ krystallisirt; ist wenig löslich selbst in heißem Wasser, leichter in schwach salzsäurehaltigem. — Das Sulfat krystallisirt; löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_{29}H_{43}NO_7.HCl.AuCl_3$.

4. **Veratralbin** $C_{28}H_{43}NO_5$ (?). *Darstellung.* Das rohe Veratralbin (s. Darstellung von Jervin) wird mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach dem Erkalten das Jervinsulfat abfiltrirt, das Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung scheidet sich etwas Pseudojervin aus, gelöst bleibt Veratralbin. — Firnissartig. Giebt mit Vitriolöl dieselbe Färbung und stark grün fluorescirende Lösung wie Cevadin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Die Salze sind amorph.

c. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum viride. Die Wurzeln enthalten Jervin, Pseudojervin, Cevadin, sehr wenig Rubijervin und nur Spuren von Veratrin und Veratralbin (WRIGHT, *Soc.* 35, 421).

68. Vicin $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$. *Vorkommen.* In den Wickensamen (von Vicia sativa) zu 0,3% (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 202). — *Darstellung.* Man lässt Wickenpulver 12 Stunden mit verd. Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) stehen, versetzt dann die abgezogene Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion, verdampft die filtrirte Flüssigkeit und kocht den Rückstand mit Alkohol (von 85%) aus. — Oder: man erschöpft Wickenpulver mit verd. Salzsäure, neutralisirt mit Kalk und fällt mit $HgCl_2$ und Kalk, so lange noch ein weißer Niederschlag erfolgt. Diesen zersetzt man, nach Zusatz von etwas Baryt, heiß mit H_2S, entfernt den gelösten Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das auskrystallisirte Vicin wird aus heißem Wasser oder Alkohol (von 80—85%) wiederholt umkrystallisirt. — Fächerartige Büschel feiner Nadeln. Verliert erst bei 120° $2H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 22,5° in 108 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (von 85%), fast unlöslich in absolutem Alkohol, selbst bei Siedehitze. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser, weniger in NH_3. Bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) entsteht Divicin, mit Kalilauge vom spec. Gew. = 1,27 wird aber ein anderer Körper gebildet und gleichzeitig nur wenig NH_3. Beim Schmelzen mit Kali erhält man einen krystallisirten Körper und viel KCN. Vicin löst sich leicht in verd. Salz- oder Schwefelsäure; kocht man die Lösung, so entstehen Divicin, NH_3 u. a. Körper. In Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) quillt Vicin kleisterartig auf; beim Erwärmen tritt Lösung ein und nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Rückstand dessen Ränder tief violett gefärbt sind. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit HgO eine in Wasser unlösliche Verbindung. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_4.11HCl$. Wird aus der Lösung von Vicin in überschüssiger Salzsäure, durch Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_3.4H_2SO_4$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol vollständig ausgefällt als feinstrahlig-krystallinische Masse.

Divicin $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. *Bildung.* Beim Kochen von Vicin mit verd. Kalilauge oder besser mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN). — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Vicin in verd. Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade und kühlt dann unter 0° ab. Es scheidet sich Divicinsulfat ab, das man mit der berechneten Menge Kali zerlegt. Das freie Divicin wird aus Wasser umkrystallisirt. — Flache Prismen, die sich an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb färben. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen. Reducirt sofort Silberlösung. Versetzt man die Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid und dann mit viel NH_3, so entsteht eine tiefblaue Lösung. Barytwasser erzeugt keine Färbung. Unzersetzt löslich in kalter Kalilauge (spec. Gew. = 1,1); beim Kochen entweicht NH_3. Beim Schmelzen mit Kali werden NH_3 und KCN gebildet. — $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}.8HNO_3$. Wetzsteinförmige Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). Dem beim Kochen von Vicin mit verd. H_2SO_4 direkt erhaltenen Divicinsulfat (?) giebt R. die Formel $(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)_2(SO_4)_4$. Dasselbe bildet prismatische Krystalle und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen. Gegen $AgNO_3$ und Eisenchlorid verhält sich das Sulfat wie das freie Divicin, aber mit überschüssigem Barytwasser giebt es einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag. Das aus dem Sulfat abgeschiedene „Divicin" ist daher offenbar bereits ein Zersetzungsprodukt der im Sulfat enthaltenen Base.

Convicin $C_{10}H_{14}N_3O_7 + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleinen Mengen in den Wickensamen und scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Darstellung des Vicins aus (RITTHAUSEN). Ist demselben Vicin beigemengt, so behandelt man es mit verd. H_2SO_4, wobei sich nur das Vicin leicht und schnell löst. — Sehr dünne, glänzende, rhombische Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) unverändert. Beim Schmelzen mit Kali wird NH_3, aber kein KCN gebildet. Unlöslich in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die wässrige Lösung wird durch Quecksilberoxydnitrat völlig ausgefällt; der Niederschlag ist weifs und flockig.

Basen mit 1 Atom Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+5}N$.

Basen $C_nH_{2n+5}NO$ s. S. 401.

Basen $C_nH_{2n+3}N$ s. S. 162.

Basen $C_nH_{2n+3}NO$ s. S. 401.
Glyceramin $C_3H_9NO_2$ s. S. 539.
Neurin $C_5H_{13}NO$ s. S. 348.
Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO$ s. S. 244; **Dulcitamin** s. S. 560.
Conhydrin $C_8H_{19}NO$ s. S. 1932.

CCXXXII. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Spermin C_2H_5N s. S. 791.
Allylamin C_3H_7N s. S. 351.
Glycidamin C_3H_7NO s. S. 540.
Crotylamin C_4H_9N s. S. 353.
Valerylamin $C_5H_{11}N$ s. S. 354; **Piperidin** $C_5H_{11}N$ s. S. 1963.
Base $C_6H_{13}N$ (LADENBURG, *B.* 15, 1148).
Diacetonamin $C_6H_{13}NO$ s. S. 244.
Basen $C_6H_{12}ClNO_2$ und $C_6H_{12}BrNO_2$ s. S. 540.
Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$ s. S. 1805.
Coniin $C_8H_{17}N$ s. S. 1931.
Base $C_8H_{17}NO$ s. S. 1900.

Trimethylbrompentenylbromid (Valerylentrimethylaminbromid) $C_8H_{17}NBr_2 = C_5H_8Br.N(CH_3)_3.Br$. *Bildung.* Aus Valerylenbromid $C_5H_8.Br_2$ und Trimethylamin (LADENBURG, *B.* 14, 231, 1342). Tauscht bei doppelten Umsetzungen ein Bromatom aus. HJ fällt aus der Lösung des Salzes das schwer lösliche Bromojodid $C_8H_{17}BrN.J$, das man leichter erhält, wenn man das Bromid $C_8H_{17}BrN.Br$ erst mit Ag_2O und dann mit HJ behandelt. Aus dem Bromjodid entsteht durch AgCl das Chlorobromid. — $(C_8H_{17}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}BrN.Cl.AuCl_3$. Glänzende Blätter, schwer löslich in Wasser.

Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ s. S. 245.

CCXXXIII. Basen $C_nH_{2n-1}N$.

Dehydrodiacetonamin $C_6H_{11}N$ s. S. 246.

Dimethylpiperideïn $C_7H_{13}N$ s. S. 1964.

Tropigenin $C_7H_{13}NO$ s. S. 1900.

Paraconiin $C_8H_{15}N$ s. S. 1933.

Basen $C_8H_{15}NO$. 1. **Tropin** s. S. 1898. 2. **Pseudotropin** s. S. 1901. 3. **Vinyldiacetonamin** s. S. 246.

4. **Aethoxyldiallylamin** (Diallyläthylalkin) $(C_3H_5)_2N.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diallylamin und Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Flüssig. Siedep.: 197°. Schwer löslich in Wasser. Starke Base; das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ s. S. 245.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ s. S. 236.

Curarin $C_{18}H_{35}N$ s. S. 1934.

CCXXXIV. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

1. **Pyrrol** $C_4H_5N = \begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohlen und thierischen Substanzen (Knochen) (RUNGE, *P.* 31, 67; ANDERSON, *A.* 80, 63; 105, 349). Beim Erhitzen von Albumin mit Barythydrat auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 25, 289). Bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak für sich (SCHWANERT, *A.* 116, 278) oder besser beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—200° (GOLDSCHMIDT, *Z.* 1867, 280). $(NH_4)_2.C_6H_8O_8 = C_4H_5N + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$. Bei der Destillation von zuckersaurem Ammoniak (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). $(NH_4)_2.C_6H_8O_8 = C_4H_5N + 2CO_2 + 4H_2O + NH_3$. Beim Durchleiten von Diäthylamin durch ein schwach rothglühendes Rohr (BELL, *B.* 10, 1868). $NH(C_2H_5)_2 = C_4H_5N + H_6$. Beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleioxyd bei 400—500° (KOENIGS, *B.* 12, 2344). Bei der Destillation von Glutaminsäure oder pyroglutaminsaurem Calcium (HAITINGER, *M.* 3, 228). $C_5H_9NO_4 = C_4H_5N + CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man destillirt Knochentheer, wäscht das Destillat mit Säuren und fraktionnirt dasselbe. Die bei 98—150° übergehenden Antheile werden so lange mit Aetzkali erhitzt, als noch NH_3 entweicht, dann destillirt man sie und erhitzt den bei 115—130° siedenden Antheil mit Kalium, so lange dieses noch gelöst wird. Das gebildete Pyrrolkalium wird abfiltrirt, rasch mit absolutem Aether gewaschen und durch Wasser zerlegt. Man destillirt das Pyrrol mit Wasserdämpfen über und fraktionnirt es (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). — Flüssig. Siedep.: 126,2° bei 746,5 mm (W., C.); spec. Gew. = 0,9752 bei 12,5°. Riecht chloroformartig und hinterher etwas beifsend. Färbt sich an der Luft allmählich gelb und dann dunkelbraun. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich langsam in Säuren; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt sofort Spaltung in NH_3 und Pyrrolroth ein. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn in Pyrroldampf gehalten, färbt sich blassroth und nach einiger Zeit intensiv karminroth (charakteristisch). Beim Behandeln mit Ag_2O entsteht eine kleine Menge einer in Nadeln sublimirenden Säure. Verbindet sich mit Salzen, aber nicht mit Säuren. Nur mit Pikrinsäure erhält man rothe Nadeln eines Salzes, das schon beim Stehen über Schwefelsäure das Pyrrol verliert (LIUBAWIN, *Ж.* 14, 7). Kalium erzeugt Pyrrolkalium; dieses wird von Methylenchlorid CH_2Cl_2 nicht angegriffen, liefert aber mit Chloroform Isochlorpyridin (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1160). — $K.C_4H_4N$. Kalium löst sich lebhaft in Pyrrol unter Wasserstoffentwickelung und Bildung einer krystallinischen Verbindung, welche durch Wasser in KOH und Pyrrol zerfällt (LIUBAWIN, *B.* 2, 100). Zur Entfernung beigemischten Pyrrols wäscht man die Kaliumverbindung mit absolutem Aether (BELL, *B.* 11, 1800). Natrium wirkt nur sehr schwach auf Pyrrol ein. — Kaliumpyrrol absorbirt bei 200° CO_2 unter Bildung von β-Carbopyrrolsäure; es liefert mit $CHCl_3$ eine chlorhaltige, bei 85° siedende Base und mit Bromessigsäure eine besondere Säure (CIAMICIAN). — $4C_4H_5N.3CdCl_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 356). — $C_4H_5N.2HgCl_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (A.).

Methylpyrrol $C_5H_7N = C_4H_4.N.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylcarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 0,9203 bei 10°.

Aethylpyrrol $C_6H_9N = C_4H_4.N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Pyrrolkalium und Aethyljodid (LIUBAWIN, *B.* 2, 100). Entsteht, neben Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 9, 936; 10, 1862). Zuckersaures Aethylamin zerfällt bei der trocknen Destillation fast glatt in

CO_2, Aethylamin und Aethylpyrrol (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). — Farblose Flüssigkeit. Siedep.: 131°; spec. Gew. = 0,9042 bei 10°; = 0,8881 bei 18°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv hochroth. Wird von Kalium nicht angegriffen. Liefert mit Brom Tetrabromäthylpyrrol. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure langsam in Aethylamin und die Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$. Eine alkoholische Aethylpyrrollösung wird durch $HgCl_2$ gefällt.

Tetrabromäthylpyrrol $C_4Br_4.N.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Schütteln von Aethylpyrrol mit Bromwasser (BELL, *B.* 11, 1812). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei langem Kochen von Aethylpyrrol mit Salzsäure (BELL). $3C_6H_9N + 2H_2O = C_{16}H_{24}N_2O_2 + NH_2(C_2H_5)$. — Hellbraunes bis schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 165—170°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in allen Säuren, aufser in Salpetersäure. Das salzsaure Salz bildet amorphe, blutrothe Blättchen.

Isoamylpyrrol $C_9H_{15}N = C_4H_4.N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Diisoamylcarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Flüssig. Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 0,8786 bei 10°.

Phenylpyrrol $C_{10}H_9N = C_4H_4.N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 148) oder von zuckersaurem Anilin (ALTMANN, *B.* 14, 933). — *Darstellung.* Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus schwachem Alkohol um (K.). — Campherartig riechende, perlmutterglänzende, dünne Schuppen. Schmelzp.: 62° (K.). Röthet sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $2C_{10}H_9N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2 und in siedendem Alkohol (K.).

Tolylpyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4.N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — $2C_{11}H_{11}N.HgCl_2$.

Tetraacetyltolylpyrrol $C_{19}H_{19}NO_4 = C_7H_7N.C_4(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Aus Tolylpyrrol und Acetylchlorid (LICHTENSTEIN). — Kleine, strohgelbe Blättchen.

Acetylpyrrol $C_6H_7NO = C_4H_4.N.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1501). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kalilauge leicht verseift. Wird von Kalium nicht angegriffen. Absorbirt direkt Brom; die Verbindung $C_6H_7NO.Br_2$ ist flockig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tetrolurethan $C_7H_9NO_2 = C_4H_4.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Pyrrolkalium mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisenester (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 84). — Flüssig. Siedep.: 180° bei 770 mm. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, CO_2, Pyrrol und NH_3.

Tetrolharnstoff (Pyrrolcarbamid) $C_5H_6N_2O = C_4H_4.N.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrolurethan mit NH_3 auf 100° (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Krystalle. Schmelzp.: 167°.

Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrrol mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 357). $3C_4H_5N + H_2O = C_{12}H_{14}N_2O + NH_3$ (SCHWANERT, *A.* 116, 280). Bei der Fäulniss von Bierhefe (HESSE, *A.* 119, 368). — Hell- oder dunkelbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren; wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in kochendem. Liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol.

2. Basen C_5H_7N. 1. **Homopyrrole** $CH_3.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 76) entstehen α- und β-Homopyrrol (CIAMICIAN, *B.* 14, 1054). — *Darstellung.* Zur Trennung der beiden Homopyrrole führt man sie (durch Behandeln mit Kalium und CO_2) in Homocarbopyrrolsäuren über, trennt diese und zerlegt dann diese Säuren durch Glühen mit Kalk (CIAMICIAN).

α-Homopyrrol entsteht durch Spaltung der α-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.: 147—148° bei 750 mm (C.).

β-Homopyrrol entsteht durch Spaltung der β-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.: 142—143° bei 742,7 mm (C.).

Beide Homopyrrole verändern sich rasch an der Luft, werden aber von Säuren weniger leicht verharzt als Pyrrol. Beide liefern mit Kalium Verbindungen C_5H_6NK, welche bei 200° direkt CO_2 aufnehmen und mit $CHCl_3$ Chlorpikoline C_6H_6ClN liefern. Das rohe Gemisch der beiden Homopyrrole liefert bei der Oxydation (durch $KMnO_4$

oder CrO_3 und Essigsäure) CO_2, NH_3, H_2O und Essigsäure (CIAMICIAN, *M.* 1, 624); beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen α- und β-Carbopyrrolsäure.

Acetylderivat $C_7H_9NO = C_5H_6.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von rohem Homopyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., C.). — Dickliche Flüssigkeit; destillirt unzersetzt. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei +4 bis 6°.

2. **Base** C_5H_7NO. **Furfurylamin** $C_4H_3O.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brenzschleimsäurenitril $C_4H_3O.CN$ mit Zink und Schwefelsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1059, 1475). — Nach Coniin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—146° bei 761 mm. Leichter als Wasser und damit mischbar. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure. — $C_5H_7NO.HCl$. Prismen oder Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus dünnen, glänzenden, orangegelben, rhombischen Blättchen bestehend; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

3. **Basen** C_6H_9N. 1. **Dimethylpyrrol.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 78). — *Darstellung.* Wie bei Homopyrrol. — Unangenehm beifsend riechendes Oel. Siedep.: 165° bei 752 mm. Fast unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen. Giebt mit $HgCl_2$ eine unlösliche Verbindung.

Acetylderivat $C_8H_9NO = C_6H_8.N.C_2H_3O$. Oelig; bleibt bei —20° fest. In Wasser nicht ganz unlöslich. Wird von kochendem Kali in seine Componenten zerlegt.

2. **Methylhydropyridin** $C_6H_9N = C_5H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinmethyljodid mit (2 Thln.) festem Kali und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* 14, 1498). $C_5H_5.N.CH_3J + KHO = C_5H_5.NH(CH_3) + KJ + O$. — Stechend riechendes Oel, das die Schleimhaut heftig angreift. Siedep.: 129°. Fast unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und auch mit Schwefel. Verbindet sich mit CS_2 und Merkaptanen. Wird von conc. Salzsäure verändert; beim Erhitzen mit dieser Säure auf 180° entsteht viel Methylamin.

4. **Basen** $C_7H_{11}N$. 1. **Trimethylpyrrol.** *Bildung.* Kommt, wahrscheinlich in mehreren (3?) Modifikationen, im thierischen Oele vor (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1340). — *Darstellung.* Der bei 170—200° siedende Antheil des thierischen Oeles wird durch Erhitzen mit KOH von den Säurenitrilen befreit, dann fraktionnirt und das Destillat mehrere Tage lang mit Kalium erhitzt. Die gebildeten Kaliumverbindungen wäscht man mit Aether und zerlegt sie dann durch Wasser. — Flüssig. Siedep.: 180—195°. Färbt sich an der Luft und am Lichte rasch gelb und endlich schwarzbraun. Wenig löslich in Wasser, leichter in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Die Lösung in conc. Salzsäure verharzt erst beim Abdampfen zur Trockne. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° entstehen NH_3 und eine isomere Base Dihydrolutidin. Die Dämpfe von Trimethylpyrrol röthen einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn. Kalium wirkt sehr langsam ein und liefert ein braunes, glasartiges Kaliumsalz.

2. **Dihydrolutidin** $C_7H_{11}N$. *Bildung.* Aus Trimethylpyrrol und conc. HCl bei 120° (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Flüssig. — $(C_7H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Dunkelgelb.

3. **Aethylhydropyridin** $C_5H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinäthyljodid mit festem Kali (HOFMANN, *B.* 14, 1501). — Gleicht ganz dem Methylhydropyridin. Siedep.: 148°.

5. **Isoamylhydropyridin** $C_{10}H_{17}N = C_5H_5N.H(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinisoamyljodid mit festem Kali (HOFMANN). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 201—203°. Absorbirt leicht Sauerstoff. Wird von conc. Salzsäure in der Kälte nicht verändert, liefert aber beim Erhitzen damit viel Isoamylamin. — $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

6. **Tropidin** $C_8H_{13}N$ — s. S. 1899.

7. **Oxytetraldin** $C_8H_{13}NO$ — s. S. 231.

8. **Dehydrotriacetonamin** $C_9H_{15}N$ — s. S. 246.

9. **Valeritrin** $C_{15}H_{27}N$ — s. S. 236.

CCXXXV. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Carbopyrrolsäuren $C_5H_5NO_2 = CO_2H.C_4H_3.NH$. 1. **α-Carbopyrrolsäure.** *Bildung.* Das Amid dieser Säure entsteht bei der Destillation von schleimsaurem Ammo-

niak (SCHWANERT, *A.* 116, 274). Pyrokoll geht beim Kochen mit Kali in Carbopyrrolsäure über (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* 1, 285). Beim Schmelzen von Homopyrrolkalium (aus rohem Homopyrrol) mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 1055). — Krystallisirt aus Wasser in kurzen Säulen, die beim Trocknen metallgrün werden; bei langsamer Krystallisation werden grofse, monokline Krystalle erhalten. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 191,5° (W., C.). Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss auf 190°; zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Pyrrol. Löslich in Wasser, Alkohol und ziemlich leicht in Aether. Scheidet beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Pyrrolroth aus. — $NH_4.C_5H_4NO_2$. Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grofse, dünne, seideglänzende Blätter, löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen, schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist (SCH.).

Amid $C_5H_6N_2O = NH_2.CO.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammoniak (SCHWANERT). Beim Erhitzen von Pyrokoll mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (WEIDEL, CIAMICIAN). — Glänzende, monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5° (cor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Schmeckt süfs. Zerfällt bei längerem Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Carbopyrrolsäure.

Dimethylcarbopyrrolamid $C_7H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.C_4H_3.N(CH_3)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Glänzende Schuppen oder massive Prismen. Schmelzp.: 89—90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 120° in Methylamin und Methylcarbopyrrolsäure $CO_2H.C_4H_4.N(CH_3)$, die bei 135° schmilzt. Liefert mit Bromwasser eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8Br_2N_2O_3$, die bei 204—205° schmilzt (BELL, *B.* 11, 1814).

Diäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylpyrrol und Triäthylcarbopyrrolamid, bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 10, 1863). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 43—44°; Siedep.: 269—270°. Unzersetzt löslich in conc. Säuren; wird von kochenden Alkalien sehr wenig angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr auf 120—130°, in Aethylamin und Aethylcarbopyrrolsäure. Eine wässrige Lösung des Amids scheidet auf Zusatz von Bromwasser das Tribromderivat $C_9H_{11}Br_3N_2O$ aus, während der Körper $C_9N_{12}Br_2N_2O_3$ gelöst bleibt (BELL, *B.* 11, 1813).

Tribromdiäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{11}Br_3N_2O$ (s. o.) krystallisirt aus Alkohol (von 60%) in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 120—121° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen.

Verbindung $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$. *Bildung.* S. Diäthylcarbopyrrolamid. — Krystalle, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Entsteht auch quantitativ durch Behandeln von Tribromdiäthylcarbopyrrolamid mit Bromwasser. Löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Aethylamin, HBr, Oxalsäure u. s. w.

Aethylcarbopyrrolsäure $C_7H_9NO_2 = CO_2H.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Siehe Diäthylcarbopyrrolamid (BELL, *B.* 10, 1864). — Feine, seidenartige Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 78°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zersetzt sich etwas über 100° oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in CO_2 und Aethylpyrrol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_7H_8NO_2$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser).

Triäthyldicarbopyrrolamid $C_{12}H_{19}N_3O_2 = (NH.C_2H_5.CO)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 10, 1864). — Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, löslich in concentrirten Säuren. Sublimirt unzersetzt. Bleibt bleim Kochen mit Alkalien unverändert, zerfällt aber beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 130° in Aethylamin und

Aethyldicarbopyrrolsäure $C_8H_9NO_4 = (CO_2H)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. Diese Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Aethylpyrrol, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser; dieselbe Zerlegung erfolgt durch concentrirte Säuren in der Kälte. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_7NO_4$ ist in Wasser unlöslich.

Diisoamylcarbopyrrolamid $C_{15}H_{26}N_2O = NH(C_5H_{11}).CO.C_4H_3.N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Fast unlöslich in Wasser.

Pyrokoll $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3.N\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_4H_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von fettfreiem Leim, aber nicht von Albumin, Caseïn oder Kleber (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* 1, 279). — *Darstellung.* Man erwärmt den Leim anfangs gelinde und steigert dann die Temperatur. Die Destillationsprodukte leitet man durch eine lange Röhre, wäscht die darin abgelagerten Produkte mit kaltem Alkohol, sublimirt das Ungelöste im Kohlensäurestrome

und krystallisirt das Sublimat aus $CHCl_3$ und dann aus Eisessig um. — Grofse, dünne, gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen oder monokline Tafeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, schmilzt Pyrokoll bei 268—269°. Dampfdichte = 6,2 (ber. = 6,4). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; leichter in siedendem Chloroform oder Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Indifferent; wird von Methyljodid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. PCl_5 wirkt erst in höherer Temperatur ein und erzeugt dann Perchlorpyrokoll und den Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$. Brom liefert Brom- und Dibrompyrokoll. Wandelt sich beim Kochen mit Kalilauge in Carbopyrrolsäure um. $C_{10}H_6N_2O_2 + 2H_2O = 2C_5H_5NO_2$. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Carbopyrrolamid.

Perchlorpyrokoll $C_{10}Cl_6N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$, bei sechsstündigem Erhitzen von 1 g Pyrokoll mit 12 g PCl_5 auf 220° (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 31). — Durch Aether wird dem Produkte der Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$ entzogen; das Ungelöste wird in Wasser eingetragen und mit wenig Eisessig ausgekocht. — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320°. Etwas löslich in kochendem Eisessig und Aether, gar nicht in der Kälte. Wandelt sich bei längerem Kochen in α-Trichlorcarbopyrrolsäure um. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° den Körper C_5Cl_7NO.

Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$. *Bildung.* Siehe Perchlorpyrokoll. — Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle löst man in den Aether, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI). — Perlmutterglänzende, flache, trikline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 195—197°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leicht in heifsem Alkohol oder Eisessig.

α-Trichlorcarbopyrrolsäure $C_5H_2Cl_3NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Perchlorpyrokoll mit Kalilauge (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 34). $C_{10}Cl_6N_2O_2 + 2KOH = 2C_5HCl_3NO_2.K$. — Man übersättigt die erkaltete Lösung mit verd. H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die in den Aether übergegangene Säure aus Wasser um. — Lange, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vacuum. Zersetzt sich gegen 150° heftig. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gefärbt; in conc. Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Verbindung C_5Cl_7NO. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Perchlorpyrokoll mit 2 Thln. PCl_5 auf 250° (CIAMICIAN, DANESI). — Man giefst das gebildete Phosphoroxychlorid ab, behandelt den Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und löst ihn hierauf in kaltem Aether. Die aus der ätherischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Sublimiren. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 146—147,5°. Riecht heftig nach Campher. Sublimirt schon von 100° an, aber nicht ganz ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Eisessig, wenig in kaltem Eisessig oder Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und eine äufserst zerfliefsliche Säure.

Brompyrokoll $C_{10}H_5BrN_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrompyrokoll, bei zweistündigem Erhitzen auf 120° von 1 Thl. Pyrokoll mit 2 Thln. Brom und genügend Eisessig, um das Pyrokoll zu lösen (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 11, 321; 12, 29). — Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in Eisessig, fällt wieder mit Wasser und sublimirt das Gemenge. Das Brompyrokoll verflüchtigt sich zuerst. — Perlmutterglänzende Schuppen. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 190—192°. Sehr leicht löslich in Aether und Essigsäure.

Dibrompyrokoll $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Brompyrokoll (CIAMICIAN, DANESI). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 288—290°. Fast unlöslich in Aether.

Dinitropyrokoll $C_{10}H_4N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Pyrokoll in kalte, rauchende Salpetersäure ein, erwärmt dann im Wasserbade, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI). — Kleine, gelbe Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Leicht löslich in Kalilauge; geht bei längerem Kochen damit in α-Nitrocarbopyrrolsäure über.

α-Nitrocarbopyrrolsäure $C_5H_4N_2O_4 + H_2O = C_5H_4(NO_2)NO_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man kocht Dinitropyrokoll so lange mit Kalilösung, bis die Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Dann säuert man, nach dem Erkalten, mit verd. H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die in Aether übergegangene Säure aus Wasser um (CIAMICIAN, DANESI). — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vacuum über H_2SO_4 und schmilzt bei 144—146° zur gelben Flüssigkeit. Ziemlich löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gelb ge-

fällt. Die Salze sind meist gelb gefärbt; sie verpuffen heftig beim Erhitzen. — $NH_4.C_5H_3N_2O_4$. Flache Prismen oder grofse Schuppen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. **β-Carbopyrrolsäure** $C_5H_5NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrrolkalium im Kohlensäurestrome auf 200—220° (CIAMICIAN, *M.* 1, 625). $C_4H_4NK + CO_2 = C_5H_4NO_2.K$. Die Säure wird aus dem Reaktionsprodukt durch H_2SO_4 und Aether ausgezogen, dann mit Bleizucker (in wässriger Lösung) gefällt und das Bleisalz durch H_2S zerlegt. Die freie Säure nimmt man in Aether auf. Entsteht auch beim Schmelzen von (rohem) Homopyrrolkalium mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 1055). — Feine Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, unter theilweiser Zersetzung, bei 161—162°. Viel unbeständiger als α-Carbopyrrolsäure. Zerfällt schon beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser, zum Theil in CO_2 und Pyrrol. Diese Spaltung erfolgt glatt beim Erhitzen im Vacuum. — $Ba(C_5H_4NO_2)_2$. Dicke Nadeln; zersetzt sich etwas beim Erhitzen mit Wasser.

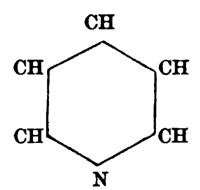
2. Homopyrrolcarbonsäuren $C_6H_7NO_2 = CH_3.C_4H_2.N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols im Kohlensäurestrome auf 180—200° entstehen α- und β-Homopyrrolcarbonsäure (CIAMICIAN, *B.* 14, 1056). $2C_5H_6NK + CO_2 = C_6H_5NO_2.K_2 + C_5H_7N$. Das Produkt wird angesäuert, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die Säuren durch Darstellung der Bleisalze getrennt. Beide Säuren zerfallen beim Glühen mit Kalk in CO_2 und α-, resp. β-Homopyrrol.

1. **α-Säure.** Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Liefert ein leicht lösliches Bleisalz.

2. **β-Säure.** Krystallkrusten. Schmelzp.: 142,4°. Zersetzt sich theilweise schon beim Kochen mit Wasser. Liefert ein schwerlösliches Bleisalz.

CCXXXVI. Basen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinbasen).

Die Pyridinbasen finden sich unter den Destillationsprodukten der Knochen (ANDERSON, *A.* 70, 38; 80, 44), der bituminösen Schiefer von Dorsetshire (WILLIAMS, *J.* 1854, 492), der Steinkohlen (WILLIAMS, *J.* 1855, 552; THENIUS, *J.* 1861, 501). Aus den Knochen entstehen Pyridinbasen nur infolge des Fettgehaltes derselben. Die Fette entwickeln in der Hitze NH_3, Methylamin u. s. w., aber daneben auch Akroleïn. Dieses tritt dann mit dem Ammoniak und den Basen in Wechselwirkung (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85). Pyridinbasen entstehen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 548) und beim Erhitzen von Aldehyden der Fettreihe mit NH_3 — $4C_2H_4O + NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O$; — $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O$. Die Stammsubstanz der Pyridinbasen, das Pyridin, kann als ein dem Benzol analoger Körper betrachtet werden (DEWAR, *Z.* 1871, 117).



Ein Stickstoffatom befindet sich in demselben an der Stelle von einem Kohlenstoffatome des Benzols. Die Homologen des Pyridins entstehen, nach dieser Anschauung, durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkyle. Diese Homologen werden in gleicher Weise von Oxydationsmitteln angegriffen wie die Homologen des Benzols und gehen also in Säuren über durch Umwandlung der alkylirten Seitenkette in Carboxyl. Das Pyridin und seine Homologen verhalten sich wie tertiäre Basen.

Die Pyridinbasen sind isomer mit dem Anilin und dessen Homologen (s. S. 873, 927 u. s. w.).

1. Pyridin C_5H_5N. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Knochen u. s. w. (s. oben). Beim Behandeln von Isoamylnitrat mit P_2O_5 (CHAPMAN, SMITH, *A. Spl.* 6, 329). $C_5H_{11}.NO_3 = C_5H_5N + 3H_2O$. Beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein glühendes Rohr (RAMSAY, *B.* 10, 736). $2C_2H_2 + CNH = C_5H_5N$. Beim Ueberleiten von Aethylallylamin über auf 400—500° erhitzte Bleiglätte (KOENIGS,

B. 12, 2344). $C_2H_5.NH(C_3H_5) + O_3 = C_5H_5N + 3H_2O$. Beim Erhitzen von Piperidin mit Vitriolöl auf 300°. $C_5H_{11}N = C_5H_5N + 6H$ (Koenigs). Beim Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub oder beim Ueberleiten eines Gemenges von Succinimid und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm (Bell, *B.* 13, 878). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Azodinaphtyldiamin $C_{10}H_{15}N_8$ mit Zinn und Salzsäure (Perkin, *A.* 137, 365). Beim Erhitzen von amidoglyoxylsaurem Calcium (?) (Böttinger, *B.* 14, 48). Alle Pyridincarbonsäuren zerfallen beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. — *Darstellung.* Knochentheer wird mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, die filtrirte schwefelsaure Lösung mit Natron gefällt und die freien Basen fraktionnirt (Richard, *Bl.* 32, 487). Beigemengtes Anilin u. drgl. entfernt man durch Oxydationsmittel (conc. Salpetersäure) (Anderson, *A.* 94, 359). Für die Darstellung im Kleinen werden 20 Thle. bei 150° getrocknetes pyridincarbonsaures (nikotinsaures) Calcium mit 8 Thln. Kalk (CaO), welcher durch wenig Wasser in ein Pulver verwandelt ist, innig gemengt und aus gläsernen Röhren destillirt (Laiblin, *A.* 196, 159). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 116,7°; spec. Gew. = 0,9858 bei 0° (Anderson, *A.* 105, 336). Siedep.: 115°; spec. Gew. = 0,9802 bei 0° (Richard). In allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Wird von conc. Salpetersäure oder CrO_3 nicht oxydirt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Natrium in Isopyridin und Dipyridin um. Wird von Zinn und Salzsäure zu Piperidin $C_5H_{11}N$ reducirt. Brom erzeugt in einer Lösung von salzsaurem Pyridin einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag $C_5H_5N.Br_2$, der schon bei gelindem Erwärmen in Brom und Pyridin zerfällt. Erhitzt man salzsaures Pyridin mit Brom, im Rohr, auf 200°, so entstehen Mono- und Dibrompyridin. Als tertiäre Base verbindet sich Pyridin leicht mit (1 Mol.) Alkyljodiden. Die entstandenen Jodide geben bei der Destillation mit festem Kali heftig riechende, flüchtige Basen C_nH_{2n-3}. Werden die Jodide der Ammoniumbasen mit Natriumamalgam behandelt, so entstehen durch direkte Entziehung des Haloïds flüssige Basen, welche von Ag_2O wieder quantitativ in die Ammoniumbasen übergeführt werden (Hofmann, *B.* 14, 1497). $2C_5H_5N.CH_3J + H_2 = 2HJ + (C_5H_5.N.CH_3)_2$ und $(C_5H_5.N.CH_3)_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_5H_5.N.CH_3(OH) + Ag_2$. Starke Base; fällt Metalloxyde. In Kupfersalzen bewirkt Pyridin einen blassblauen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löst.

Salze: Anderson, *A.* 105, 336. — $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, abgeplattete Prismen, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol (A., *A.* 90, 56). Schmilzt gegen 236° und zersetzt sich wenige Grade höher (Königs, *B.* 14, 1857). Wird die wässrige Lösung des Salzes einige Tage lang gekocht, so scheidet sich Platinopyridinsalz $(C_5H_5N)_2.PtCl_4$, als ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab (Anderson, *A.* 96, 200). Dasselbe wird von heifsen Alkalien, unter Abgabe von Pyridin, zersetzt. Mit Silbersalzen geht das Platinopyridinsalz doppelte Umsetzungen ein; mit Ag_2SO_4 entsteht z. B. ein in Wasser sehr leicht lösliches, amorphes Salz, das mit $K_2Cr_2O_7$ einen orangerothen Niederschlag $(C_5H_4N)_2.Pt.CrO_4$ liefert. Kocht man das Pyridindoppelsalz $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$ kürzere Zeit mit Wasser, so resultiren goldgelbe Blättchen von $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4 + (C_5H_5N)_2.PtCl_4$. Wird endlich das Pyridindoppelsalz mit überschüssigem Pyridin gekocht, so erhält man Platosopyridinchlorid $(C_5H_5N)_2.PtCl_2$, das sich nur wenig in Wasser löst, aber reichlicher in siedendem Alkohol und daraus in kleinen Nadeln krystallisirt (Anderson). — $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser); wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_5N.HNO_3$. Lange Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. — $C_5H_5N.H_2SO_4$. Krystallinisch; in jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylpyridin. Das Jodür $C_5H_5N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Aethyljodid auf 100° (Anderson, *A.* 94, 364). Es bildet silberglänzende Tafeln, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Die mit Ag_2O aus dem Jodür abgeschiedene freie Base gleicht ganz dem Aethylpikolin. — $(C_5H_5N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Granatrothe, rhombische Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aetheralkohol.

Benzylpyridin. Das Chlorid $C_5H_5N.C_7H_7Cl$ entsteht leicht aus Pyridin und Benzylchlorid (Hofmann, *B.* 14, 1505). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam die Base $C_{24}H_{24}N_2$. — $(C_{12}H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch, schwer löslich in Wasser.

Dipyridinäthylenbromid $(C_5H_5N)_2.C_2H_4.Br_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Aethylenbromid und 1/5 Vol. Alkohol auf 100° (Davidson, *A.* 121, 254). — Seideglänzende Tafeln (aus Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. Giebt mit Ag_2O die freie, stark alkalische Base. — $(C_5H_5N)_2.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol; wenig löslich in in concentrirter, siedender Salzsäure und daraus in kleinen, glänzenden Tafeln krystallisirend.

Pyridinbetaïn $C_7H_7NO_2 + H_2O = C_5H_5.N\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O + H_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 2 Thln. Chloressigsäure auf dem Wasserbade (Gerichten, *B.* 15, 1251). — Das freie Pyridinbetaïn, aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt (im Exsiccator) in glänzenden

rhombenförmigen, hygroskopischen Tafeln. Verwittert bei 100° und entspricht dann der Formel $C_7H_7NO_2$. Reagirt neutral. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam blau. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt aber beim Erwärmen wieder hervor. Mit Zinkstaub und Kalilauge giebt das salzsaure Salz, nur beim Stehen an der Luft, vorübergehend eine blaue Färbung. Bromwasser erzeugt eine gelbe Fällung eines Bromids. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Grofse, glasglänzende, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird bei 190° weich und schmilzt bei 202—205° dabei in CO_2, CH_3Cl und Pyridin zerfallend. Wird von con. Salzsäure bei 200° nur langsam zersetzt, unter Entwickelung von CO_2. Beim Kochen mit Natronlauge wird Pyridin abgeschieden. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, derbe Krystalle. Ziemlich gut löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorpyridin C_5H_4ClN. *Bildung.* Beim Versetzen von (50 g) Pyrrolkalium mit (500 g) absolutem Aether und (60 g) Chloroform (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1153). $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + KCl + HCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von CCl_4, Chloral oder Trichloressigsäureäthylester auf Pyrrolkalium (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 1179). — Man destillirt den Aether ab, kocht den Rückstand mit Salzsäure, übersättigt dann mit Kali und destillirt. Das meiste Chlorpyridin destillirt ölig über, den Rest gewinnt man durch Schütteln des wässrigen Destillates mit Aether. Das noch beigemengte Pyrrol zerstört man durch rauchende Salzsäure. — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148° bei 743,5 mm. Nicht unbedeutend löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Sehr beständig: wird beim Kochen mit conc. Mineralsäuren nicht verändert. Es gelingt nicht, das Chlor zu eliminiren; durch Behandeln mit Natriumamalgam u. s. w. entstehen NH_3 und ein Additionsprodukt. Die Salze sind zerfliefslich. — Das salzsaure Salz zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser. — $(C_5H_4ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (C., D., *B.* 15, 1174). Orangerothe, monokline Nadeln. Scheidet sich aus concentrirter Lösung, bei Gegenwart von starker Salzsäure, wasserfrei und in feinen Nadeln ab. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers $(C_5H_4ClN.Cl)_2.PtCl_2$, das in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslich ist.

Hexahydrochlorpyridin $C_5H_{10}ClN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorpyridin mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — In Wasser äufserst löslich. — $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Krystalle; scheidet sich aus concentrirter Lösung in goldgelben Blättchen ab.

Brompyridin C_5H_4BrN. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrompyridin (HOFMANN, *B.* 12, 990). Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrrolkalium und Aether mit Bromoform (s. Chlorpyridin) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 1172). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 169,5°; spec. Gew. = 1,645 0°/4°. Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Liefert mit Zink und verd. Salzsäure Pyridin und Dihydropyridin. Das bromwasserstoffsaure Salz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (Trennung von Dibrompyridin). — $(C_5H_4BrN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Das frisch gefällte Salz ist orangegelb, krystallinich und wasserfrei. Bleibt der Niederschlag einige Zeit mit der Mutterlauge stehen, so nimmt er $2H_2O$ auf. Aus der Mutterlauge scheiden sich, bei langsamem Verdunsten, monokline Krystalle mit $2H_2O$ ab. Das Platinsalz löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten fällt ein gelber Niederschlag $(C_5H_4BrNCl)_2.PtCl_2$ aus (C., D.).

Dibrompyridin $C_5H_3Br_2N$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. salzsauren Pyridins mit 2 Mol. Brom auf 200° (HOFMANN, *B.* 12, 988). Entsteht, neben CO_2 und $CH_3.Cl$, beim Erhitzen von Dibromapophyllin (S. 1961) mit conc. Salzsäure auf 210° (GERICHTEN, *A.* 210, 101). Beim Erhitzen von trocknem Tropidinhydrobromid (s. S. 1899) mit 4—5 Mol. trocknen Broms auf 165° (LADENBURG, *B.* 15, 1030, 1141). — Lange Bänder (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt schon unter 100° in langen Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, äufserst leicht in Aether. Fängt schon bei 100° zu sublimiren an. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wird von kochenden Alkalien, conc. Salpetersäure und kochender Chamäleonlösung nicht verändert. Schwache Base; löst sich sehr leicht in conc. Salzsäure, beim Kochen mit Salzsäure verflüchtigt sich aber alles Dibrompyridin. Wird aus der Lösung in conc. HCl durch Wasser wieder ausgefällt. — $(C_5H_3Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallbüschel oder grofse, orangegelbe, rhombische Tafeln.

Methyldibrompyridyliumchlorid $C_6H_6Br_2NCl = C_5H_3Br_2N.CH_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromapophyllin mit conc. Salzsäure auf 180° (GERICHTEN, *A.* 210, 99). $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 2HCl = 2C_6H_6Br_2N.Cl + 2CO_2$. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN). — Das Chlorid krystallisirt in derben Blättern. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die durch Silberoxyd aus dem Chlorid abgeschiedene freie Base reagirt stark alkalisch. Erhitzt man das Chlorid mit Natronlauge, so wird wie Lösung intensiv roth, mit einem Stich ins Violette, und es fällt ein rothbraunes Oel aus. — $(C_6H_6Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$.

Orangerothe, glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in heißem. — Das Bromid fängt bei 250° an in Dibrompyridin und Methylbromid zu zerfallen.

Dibrompyridinbetaïn $C_7H_5Br_2NO_2 = C_5H_3Br_2N\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Salzsaures Dibrompyridinbetaïn entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Chloressigsäure, im Rohr, auf 100° (GERICHTEN, *B.* 15, 1253). — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, die sich bei 184° zu zersetzen beginnen und bei 193° zur schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Die wässrige Lösung des Salzes verliert beim Eindampfen Salzsäure; beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sie Dibrompyridin. — $(C_7H_5Br_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große, braune, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Pyridinsulfonsäure $C_5H_5N.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 3—4 Thln. Vitriolöl auf 320—330° (O. FISCHER, *B.* 15, 62). — Das in kleinen, undeutlichen Warzen krystallisirende Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser und liefert beim Glühen mit KCN das Nitril der Nikotinsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. Pyridin mit 1 Thl. Natrium (ANDERSON, *A.* 154, 274). — *Darstellung.* Man lässt Pyridin einige Tage mit dem Natrium stehen, trennt das gebildete Produkt von freiem Natrium ab und bringt die Kruste in Wasser. Das Unlösliche wird mit Wasser gewaschen und dann der Luft ausgesetzt. — Verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 108°. Geruchlos. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem; leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Dampfdichte = 5,9 (ber. = 5,5). Giebt mit Brom Dibromdipyridin. Setzt man einige Tropfen von gelbem Blutlaugensalz zu der nicht allzu verdünnten Lösung von salzsaurem Dipyridin, so entsteht ein heller Niederschlag, der rasch eine schmutzig indigblaue Farbe annimmt und sich dann in siedendem Wasser mit tief purpurrother Farbe auflöst (charakteristisch). Mit rothem Blutlaugensalz erfolgt unter diesen Umständen, nach einiger Zeit, eine Ausscheidung kleiner, schwefelgelber, stark glänzender Prismen. — Zweisäurige Base. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Flache Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.ZnCl_2$. Lange Nadeln (aus Wasser); löslich in 8 Thln. kalten Wassers, weniger in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, sehr schwer lösliches Krystallpulver. — $C_{10}H_{10}N_2.2HNO_3$. Hellgelbe Nadeln; ziemlich löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.(HNO_3.AgNO_3)_2$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Zerfließliche Nadeln; wenig löslich in Alkohol.

Diäthyldipyridinjodid $C_{10}H_{10}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Aus Dipyridin und Aethyljodid bei 100° (ANDERSON). — Glänzende Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol. Giebt mit Ag_2O die freie, amorphe, sehr alkalische Base. — $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe, sehr schwer lösliche Nadeln.

Dibromdipyridin $C_{10}H_8Br_2N_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in die Lösung eines Dipyridinsalzes (ANDERSON). — Abgeplattete Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Schwache Base; ziemlich unbeständig.

Isodipyridin $(C_5H_5N)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dipyridin, beim Erhitzen von Pyridin mit Natrium (ANDERSON; RAMSAY, *J.* 1878, 440). — Flüssig. Siedep.: 295—305° (R.). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Aether mischbar. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (R.).

Jodmethylat $C_{10}H_{10}N_2.(CH_3J)_2$. Rothes Pulver, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (RAMSAY). — $C_{10}H_{10}N_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Dasselbe (?) Diisopyridin entsteht beim Erhitzen von Nikotin mit Kali und rothem Blutlaugensalz und beim Erhitzen von Thiotetrapyridin mit fein vertheiltem Kupfer (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 452). — *Darstellung.* In eine auf 60° erwärmte Lösung von 16 g Nikotin in 3 l Wasser und 150 g Aetzkali gießt man in zehn Antheilen eine Lösung von 131 g rothem Blutlaugensalz in 500 g Wasser, indem man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die Lösung sich entfärbt hat. Dann wird destillirt, das angesäuerte Destillat concentrirt und mit Natron und Aether behandelt. Die freien Basen werden durch Fraktionniren getrennt; auch kann man durch viel Wasser das löslichere Nikotin ausziehen oder durch $PtCl_4$ zunächst Isodipyridin fällen. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 274—275°. Spec. Gew. = 1,124° bei 13°. Inaktiv. Bräunt sich an der Luft. Riecht charakteristisch nach Champignons. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung des salzsauren Salzes färbt sich beim Kochen mit Eisenchlorid allmählich lebhaft orangeroth. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl.HgCl_2$. Seideglänzende, grünlich schimmernde Blättchen. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus Wasser von 70° in braunrothen Tafeln. Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser ein unlösliches Platinsalz aus. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2.3HCy.FeCy_3 + 2H_2O$. Braungrüne, glänzende Nadeln.

Thiotetrapyridin $C_{20}H_{18}N_4S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Nikotin mit

6 Thln. Schwefel auf 150—155°, bis die Masse chromgrün wird (CAHOURS, ETARD). $2C_{10}H_{14}N_2 + 6S = C_{20}H_{18}N_4S + 5H_2S$. — *Darstellung.* Man lässt das Produkt in der Kälte stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Schwefelgelbe, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und noch weniger in Aether. Entwickelt beim Erhitzen H_2S. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Schwefelsäure und Carbopyridinsäure (Nikotinsäure). — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{18}N_4S.HCl.HgCl_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in salzsäurehaltigem, siedendem Wasser. — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Hexahydropyridin = Piperidin.

Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom auf 200—220° (HOFMANN, *B.* 12, 985). — *Darstellung.* Man wendet auf 1 Thl. Piperidin 7 Thle. Brom an, die man in 2 Antheilen zum Piperidin bringt, indem jedesmal der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen wird. Dann fällt man den Röhreninhalt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. — Glänzende Schuppen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Leicht löslich in conc. Salzsäure und äufserst leicht in Natronlauge. — $Ag.C_5H_2Br_2NO$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Dibromoxypyridin mit $AgNO_3$. — $(C_5H_3Br_2NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Lange Nadeln, welche durch Wasser sofort zersetzt werden.

Methyläther $C_6H_5Br_2NO = C_5H_2Br_2NO.CH_3$. *Darstellung.* Aus Dibromoxypyridin, NaOH und CH_3J (HOFMANN). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Alkalien. Liefert ein beständiges Platindoppelsalz.

2. Pikoline $C_6H_7N = CH_3.C_5H_4N$.

1. **α-Pikolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 60, 86). — *Darstellung.* Das aus dem Theeröl, ähnlich wie Pyridin, abgeschiedene Pikolin zerfällt bei der Destillation in zwei bei 133° und bei 140° siedende Antheile. Eine völlige Trennung gelingt aber nur durch Fällen der salzsauren Lösung des bei 133° siedenden Antheils mit $PtCl_4$. Hierdurch wird zunächst nur α-Pikolin gefällt (WEIDEL, *B.* 12, 2008). — Flüssig. Siedep.: 133,9° (W.). Siedep.: 133,5° (cor.); spec. Gew. = 0,96161 bei 0° (gegen Wasser von 4°), = 0,95257 bei 10° (gegen Wasser von 10°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 223. Inaktiv. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Grofse, gelbe, monokline Tafeln. Krystallisirt aus stark salzsauren Lösungen wasserfrei in grofsen, glänzenden, morgenrothen, monoklinen Prismen (W.).

2. **β-Pinakolin.** *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-Pinakolin (WEIDEL). — Flüssig. Siedep.: 140,1°. Schwach linksdrehend. In Wasser weniger löslich als α-Pinakolin. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl + H_2O$. Grofse, starkglänzende, monokline Prismen, von der Farbe des Kaliumdichromates, oder Nadeln.

Absorptionsspektrum des Pikolins: HARTLEY, *Soc.* 41, 47.

Thierölpinakolin. Die nachfolgenden Derivate sind aus rohem Thierölpinakolin bereitet, das man bis auf WEIDEL's Arbeit für eine homogene Substanz gehalten hat. Da ANDERSON für sein Pinakolin den Siedepunkt 133° und das spec. Gew. = 0,955 bei 0° angiebt, so dürfte dasselbe wesentlich aus α-Pinakolin bestanden haben. Bei einer späteren Untersuchung (*A.* 105, 342) fand er den Siedepunkt 135° und das spec. Gew. = 0,9613 bei 0°; dieses Präparat wird wohl aus einem Gemenge von α- und β-Pinakolin bestanden haben. — Pinakolin ist ein stark durchdringend riechendes Oel, das bei —18° flüssig bleibt. Aeufserst flüchtig. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch; bildet beim Zusammenbringen mit Salzsäure Nebel. Wandelt sich beim Erhitzen mit Natrium in Parapikolin um. Brom wirkt auf bromwasserstoffsaures Pikolin bei 180° nicht ein. Alkoholisches Kali ist bei 250° ohne Wirkung auf Pikolin und ebenso siedendes Vitriolöl. Pikolindampf kann ohne Zersetzung über rothglühenden Kalk oder PbO geleitet werden (RAMSAY, *J.* 1876, 781).

Salze: RAMSAY. — $C_6H_7N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag; ziemlich löslich in kaltem Wasser und leichter in heifsem Alkohol (ANDERSON, *A.* 60, 99; RAMSAY). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, orangegelbe Nadeln; löslich in 4 Thln. siedenden Wassers (A.). Zersetzt sich äufserst langsam beim Kochen mit Wasser, schneller in Gegenwart von Pikolin. Man erhält dann das Salz $(C_6H_7N.PtCl_2)_2 + (C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (ANDERSON, *A.* 96, 203). Erhitzt man das Salz $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ mit wenig Wasser auf 170°, so entstehen gelbe Flocken von $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ und ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver $C_6H_7N.PtCl_4$ (RAMSAY, *J.* 1877, 436). — $C_6H_7N.HBr$. Krystallinisch, zerfliefslich. Schmelzp.: 187°. — $C_6H_7N.HBr.Br_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 85° unter Bromverlust. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Brom

und Pinakolinsalz. — $C_6H_7N.Br_2$. Wird durch Versetzen einer Pikolinlösung in $CHCl_3$ mit Brom in kleinen Nadeln erhalten. — $C_6H_7N.HJ.J_2$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 79°. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung. — $C_6H_7N.ClJ$. Lange, gelbe Nadeln. — $C_6H_7N.HNO_3$ (bei 100°). Große vierseitige Prismen (ANDERSON, *A.* 105, 342). — Tartrat $(C_6H_7N)_2.C_4H_6O_6$. Lange Nadeln. — $(C_6H_7N.HCN)_2.PtCy_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle; aus heißer Lösung schießt das Salz mit $5H_2O$ in Nadeln an. Löslich in 83 Thln. Wasser bei 10°.

Jodmethylat $C_6H_7N.CH_3J$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227° (RAMSAY). Das daraus mit Ag_2O abgeschiedene Aethylpikolin zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_6H_7N.CH_3Cl$. — $(C_6H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_7N.CH_3J.J_2$. Blauschwarze Tafeln. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Jodäthylat $C_6H_7N.C_2H_5J$. Silberglänzende Tafeln (aus Aetheralkohol) (ANDERSON, *A.* 94, 361). Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Kali nicht zerlegt. Die mit Ag_2O darstellte freie Base ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Kochen mit Kali unter Abgabe von Aethylamin. Nach RAMSAY entsteht hierbei kein Aethylamin. — $C_6H_7N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Goldgelbe, abgeplattete Prismen.

Allylpikolin $(C_6H_7N.C_3H_5Cl).PtCl_4$ (RAMSAY).

Pikolinäthylenbromid krystallisirt schwierig und schmilzt bei 276° unter Zersetzung (R.).

Pikolinacetylchlorid $C_6H_7N.C_2H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen beider Componenten in $CHCl_3$ (RAMSAY). — Zerfließliche, braune Krystalle. Zerfällt mit Wasser in salzsaures Pikolin und Essigsäure.

Trichlorpikolin $C_6H_4Cl_3N$. *Bildung.* Beim Eingießen von Pikolin in überschüssiges Chlor entsteht die Verbindung $C_6H_4Cl_3N.HCl$ (ANDERSON, *A.* 105, 343). Dieselbe bildet ein amorphes Pulver; löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Hinterlässt bei 100° freies Trichlorpikolin.

Nach RAMSAY (*J.* 1876, 781) kommt obigem Körper die Formel $C_6H_6N(OCl)_3.HCl$ zu. Er löst sich in Eisessig und wird von Sn und HCl zu Pikolin reducirt.

Dipikolin (Parapikolin) $(C_6H_7N)_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Kochen von Pikolin mit $^1/_4$—$^1/_8$ seines Gewichtes an Natrium (ANDERSON, *A.* 105, 344). — Blassgelbes Oel. Siedep.: 310—320°; spec. Gew. = 1,12 (RAMSAY, *J.* 1878, 440). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren meistens nicht. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether (RAMSAY). — $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2.J_2$.

Bromdipikolin. Beim Versetzen von Dipikolin mit Bromwasser entsteht ein lederfarbener Niederschlag $C_{12}H_{13}BrN.2HBr$ (RAMSAY).

Pikolin verschiedener Herkunft. In den bei 93—98° siedenden Antheilen des Theeröls aus bituminösen Schiefern fand WILLIAMS (*J.* 1854, 494) Pikolin. — Eine sehr kleine Menge Pikolin entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr (RAMSAY, *J.* 1877, 436).

Chlorpikoline C_6H_6ClN. *Bildung.* Beim Behandeln der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols mit $CHCl_3$ (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1162). $C_5H_6NK + CHCl_3 = C_6H_6ClN + KCl + HCl$. — Flüssig. Siedep.: 160—170°. Starke Basen. — $(C_6H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

γ-Pikolin. *Bildung.* Bei der Destillation von Akroleïnammoniak (BAEYER, *A.* 155, 283; vrgl. CLAUS, *A. Spl.* 2, 134; 130, 185). $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O$. Nach CLAUS (*A.* 158, 222) entsteht hierbei aus dem Akroleïnammoniak zunächst eine nicht flüchtige Base, die dann bei der Destillation Pikolin liefert. — Entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen von Tribromhydrin mit alkoholischem Ammoniak auf 250° (BAEYER). $2C_3H_5.Br_3 + NH_3 = C_6H_7N + 6HBr$. — Flüssig. Siedep.: 132—150°. — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, monokline Prismen, von der Farbe des Kaliumdichromats. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so scheidet sich ein hellgelber, körniger Niederschlag $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ ab und aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten, das Salz $(C_6H_7N.HCl.C_6H_7N).PtCl_4$ in gelben Nadeln. — $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. Lutidine $C_7H_9N = (CH_3)_2.C_5H_3N$. 1. **α-Lutidin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 80, 57), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 494) und des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 154°; spec. Gew. = 0,9467 bei 0°; löslich in 3—4 Vol. Wasser, die Lösung trübt sich beim Erhitzen milchig (WILLIAMS, *J.* 1864, 437). Siedep.: 156,5°; spec. Gew. = 0,9377 bei 0° (RICHARD, *Bl.* 32, 486). Nach WEIDEL und HERZIG (*M.* 1, 1) siedet das Theeröllutidin bei 156° und bei 159° und ist daher offenbar ein Gemenge zweier isomerer Basen. Bei der Oxydation

mit $KMnO_4$ liefert dieses Gemisch zwei Pyridindicarbonsäuren (Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure), sowie zwei Pyridinmonocarbonsäuren (Nikotinsäure und Isonikotinsäure). — $C_7H_9N.HgCl_2$. Niederschlag (ANDERSON). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëder (LANG, *J.* 1867, 490). Leicht löslich in kaltem Wasser (ANDERSON). — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen (OECHSNER, *Bl.* 34, 634). Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung des in feinen, rothen, goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Salzes $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2.AuCl_3$. Bei weiterem Kochen bildet sich ein dunkelrothes Krystallpulver $(C_7H_9N)_2.AuCl_3$.

2. **β-Lutidin** C_7H_9N. *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat (WILLIAMS, *J.* 1855, 549; 1864, 437). — Flüssig. Siedep.: 166° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 184). Spec. Gew. = 0,9555 bei 0° (WILLIAMS), = 0,95935 bei 0° (OECHSNER, *Bl.* 34, 211). Riecht unangenehm. Löslich in 25 Thln. Wasser; die Lösung bleibt beim Erhitzen klar (WILLIAMS). Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und H_2SO_4) Nikotinsäure und mit Natriumamalgam Hydrolutidin. Auch mit $KMnO_4$ entsteht Nikotinsäure und daneben Amylacetat (?) (OECHSNER, *Bl.* 35, 303). — $(C_7H_9N)_2.CuSO_4 + 4H_2O$. Große, blaue Prismen. — $C_7H_9N.HCl$. Sehr zerfließliche Blätter (OECHSNER). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PdCl_2$. Granatrothe Krystallmasse. — $(C_7H_9N)_2.PdCl_2$. Schwer löslich. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle; zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung der unlöslichen Verbindung $(C_7H_9N)_2.PtCl_4$ (W.) [hellgelbe Blättchen (O.)]. — $C_7H_9N.HBr$. Zerfließliche Krystalle (O.).

Bei der Destillation von Cinchonin mit KOH erhielt OECHSNER (*Bl.* 35, 299) eine kleine Menge eines isomeren Lutidins, das bei 150—160° siedete und dessen Platindoppelsalz goldgelb war.

Hydrolutidin $C_7H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Lutidin mit Natriumamalgam (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2401).

Aethylhydrolutidin $C_9H_{19}N = C_7H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Hydrolutidin und C_2H_5J entsteht das Salz $C_7H_{14}N(C_2H_5).HJ$ (WYSCHNEGRADSKY). — Die freie Base siedet bei 175°. Sie liefert mit C_2H_5J ein Jodür, das von Kali nicht mehr zerlegt wird.

4. Collidine $C_8H_{11}N = (CH_3)_3.C_5H_2N$. 1. **α-Collidin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 94, 360), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 179°; spec. Gew. = 0,921 (A.). Siedep.: 179—180°; spec. Gew. = 0,9291 bei 0° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht stark aromatisch. Die Salze sind meist zerfließlich und gummiartig; sie lösen sich in Alkohol. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Naah RICHARD ist das Platindoppelsalz ein braungelber, zäher Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$ (ANDERSON). — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

2. **β-Collidin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Aetzkali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; OECHSNER, *Bl.* 34, 213). — Flüssig. Siedep.: 179° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Siedep.: 195—196° bei 753,5 mm; spec. Gew. = 0,96562 bei 0° (O.). Wirkt sehr giftig (MARCUS, OECHSNER, *Bl.* 37, 457). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. 1 ccm der wässrigen Lösung hält bei 60° 0,0213 g Salz (RICHARD). Orangerothes Krystallpulver; liefert beim Kochen mit Wasser ein gelbes Krystallpulver $(C_8H_{11}N)_2.PtCl_4$ (O.).

3. **Aldehydcollidin** (Aldehydin). *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden im Vorlaufe des Fuselöls vom Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 77). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid (KRÄMER, *B.* 3, 202) oder Aethylidenbromid (TAWILDAROW, *A.* 176, 15) mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. $4C_2H_4Cl.Cl + NH_3 = C_8H_{11}N + 8HCl$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak auf 120° (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 297). $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + 3NH_3$. Daneben entstehen Paracollidin (B., A.), Pikolin und Lutidin (VOHL, *J.* 1870, 807). Bei der Destillation von Aldolammoniak (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433). $2C_4H_8O_2.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + NH_3$. — Flüssig; riecht stark aromatisch. Siedep.: 179° (RICHARD, *Bl.* 32, 488); 180—182° (KRÄMER). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird von Natrium polymerisirt. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Pikolindicarbonsäure. Verbindet sich direkt mit Brom zu einer öligen Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140° braunblaue Prismen $C_8H_{14}NJ_3$ (?), die bei der Zersetzung Collidin regeneriren (LADENBURG, *B.* 14, 232). — Die Salze sind meist löslich und krystallisiren schwer. Charakteristisch ist das schwerlösliche Pikrat, das aus heißem Wasser in regelmäßigen, viereckigen Tafeln krystallisirt (LADENBURG). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln oder trikline Prismen (BAEYER, ADOR). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 60° 0,0498 Thle. Salz (RICHARD). Zersetzt sich nicht bei 2-tägigem Kochen mit Wasser. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$.

Gelbe, lange Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird bei 65° weich und schmilzt bei 69—71° (HERZIG, *M.* 2, 404).

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Rhombische Tafeln, sehr löslich in Wasser und Alkohol (BAYER, ADOR). — $(C_8H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Nadeln und Prismen.

Verbindung mit salzsaurem Glykol $C_{10}H_{16}NOCl = C_8H_{11}N.(OH)C_2H_4.Cl$. *Bildung.* Collidin verbindet sich bei 100° sehr leicht mit salzsaurem Glykol (WURTZ, *B.* 37, 194). — Die aus diesem Salz, durch Ag_2O, in Freiheit gesetzte Base reagirt stark basisch und löst sich in Wasser. — Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Krystalle.

4. **Paracollidin** $C_8H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Collidin, beim Erhitzen von Aldehydammoniak (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 307). — Flüssig. Siedep.: 220—230°. Riecht stechend aromatisch. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. — Die Salze krystallisiren schwer; das Platindoppelsalz ist ein harziger Niederschlag.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Syrup (B., A.). — Das Platindoppelsalz ist amorph.

Basen $C_8H_{11}NO$. 1. **Aethoxylanilin** s. S. 894. — 2. **Anisamin** s. S. 1397. — 3. **Aethoxylphenylamin** s. S. 1046.

5. **Parvoline** $C_9H_{13}N$. 1. **α-Parvolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von bituminösem Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), der Steinkohlen (THENIUS, *J.* 1861, 500). — Flüssig. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,986 bei 22° (T.).

2. **β-Parvolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (OECHSNER, *Bl.* 34, 214). — Siedep.: 220°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver.

6. **Basen** $C_{10}H_{15}N$. 1. **Coridin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 211°; spec. Gew. = 0,974 bei 22°. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelber, schwer löslicher Niederschlag.

2. **Camphimid** s. S. 1765. — 3. **Base** s. S. 1774.

7. **Basen** $C_{10}H_{15}NO$. 1. **Oxypentaldin** s. S. 231. — **Basen** s. S. 1297 und 1298.

8. **Rubidin** $C_{11}H_{17}N$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS). — Flüssig. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,017 (bei 22°). Die Salze röthen sich meistens an der Luft. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliches, unlösliches Krystallpulver.

9. **Viridin** $C_{12}H_{19}N$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS). — Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,024 bei 22°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grünbrauner, unlöslicher Niederschlag.

10. **Paradiconiin** $C_{16}H_{27}N$ s. S. 1933.

CCXXXVII. Monocarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-7}NO_2 = C_nH_{2n-6}N.CO_2H$.

Diese Säuren entstehen bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) der Homologen des Pyridins und einiger Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Nikotin). Ihre Entstehung aus den Homologen des Pyridins kann ebenso gedeutet werden, wie die Entstehung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols. In den höheren Pyridinbasen wird durch die Oxydation die Seitenkette in Carboxyl übergeführt. Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so entstehen natürlich Di- und Tricarbonsäuren. Aus der Constitution des Pyridins ergiebt sich, dass schon durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in das Pyridinmolekül drei isomere Monocarbonsäuren entstehen müssen, dass 6 Dicarbonsäuren theoretisch möglich sind u. s. w. Betrachten wir das Pyridin, dem Benzol analog, als ein regelmäßiges Sechseck und nehmen den Stickstoff an der Stelle 1 an, so lässt sich für die Carbonsäure eine ähnliche Nomenklatur durchführen, wie für die aromatischen Verbindungen überhaupt.

o-Pyridincarbonsäure	m-Pyridincarbonsäure	p-Pyridincarbonsäure
CH (4)	CH	C.CO₂H
CH (5), CH (3)	CH, C.CO₂H	CH, CH
CH (6), C.CO₂H (2)	CH, CH	CH, CH
N (1)	N	N

Die Pyridinmonocarbonsäuren sind fest, unlöslich in Aether und verbinden sich nicht blos mit Basen, sondern auch mit starken Säuren. Beim Glühen mit Kalk zerfallen sie in CO_2 und Pyridinbasen. Die Polycarbonsäuren verlieren beim Erhitzen für sich — oder besser durch Kochen mit Eisessig (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 974) — CO_2 und gehen in Di-, resp. Monocarbonsäuren über. Die Polycarbonsäuren verbinden sich nicht mit starken Säuren.

1. Pyridincarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N.CO_2H$.

1. **Pikolinsäure** (p-Pyridincarbonsäure) ($N:CO_2H = 1:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 1992). — *Darstellung.* Man gieſst 50 g Pikolin (Siedep.: 132—140°) in die siedende Lösung von 180 g $KMnO_4$ in 4500 ccm Wasser. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, das Unlösliche wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Flüssigkeiten erst destillirt, um das nicht oxydirte Pikolin wieder zu gewinnen, und dann im Wasserbade, im CO_2-Strome, eingedampft (bis auf 2 l pro 200 g Pikolin). Hierauf wird mit H_2SO_4 genau neutralisirt, das gefällte Kaliumsulfat mit Alkohol gewaschen und die Filtrate zum Syrup verdunstet. Die nunmehr sich ausscheidenden Kaliumsalze werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser von 70° gelöst und mit Kpuferacetat versetzt. Hierdurch wird Pikolinsäuresalz gefällt, während das eingedunstete Filtrat, beim Kochen mit Kupferacetat und etwas Essigsäure, einen Niederschlag von Nikotinsäuresalz liefert. Das pikolinsaure Kupfer wird durch H_2S zerlegt, die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und eingedampft. Die freie Säure krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 134,5—136°. Sublimirt in glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Pyridin und etwas Dipyridin. Mit alkoholischem Kali ist die Zerlegung in CO_2 und Pyridin bei 240° ein glatte. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$. Verbindet sich mit starken Mineralsäuren. — $NH_4.C_6H_4NO_2$. Groſse, trikline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende, monokline Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Feine Nadeln; ist, einmal ausgeschieden, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen; viel schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 120°). Kleine Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_6H_5NO_2.HCl$. Groſse, rhombische Krystalle. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Groſse, glänzende, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,0672 bei 21,8°.

2. **Nikotinsäure** (m-Pyridincarbonsäure) (?) ($N:CO_2H = 1:3$) (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 2004); von Nikotin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 165, 330), mit Chromsäure (HUBER, *A.* 141, 277; *B.* 3, 849) oder mit $KMnO_4$ (LAIBLIN, *A.* 196, 134); von (Theeröl-)Lutidin mit $KMnO_4$ (WEIDEL); von (Cinchonin-) Lutidin mit CrO_3 (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 187; HERZIG, *M.* 1, 43). Folgende Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Nikotinsäure: Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 117; 207, 226), Isocinchomeronsäure (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 16), Chinolinsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 61). Berberonsäure zerfällt bei 215° in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das berberonsaure Dikaliumsalz bei 285° (FÜRTH, *M.* 2, 420). Das Nitril entsteht bei der Destillation von pyridinsulfonsaurem Natrium mit KCN (O. FISCHER, *B.* 15, 63). — *Darstellung.* Aus Pikolin — siehe Pikolinsäure (s. oben). Durch Erhitzen von saurem chinolinsauren Kalium auf 230° (SKRAUP, *M.* 2, 150). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 225° (HOOGEWERFF, DORP); 228—229° (WEIDEL, *B.* 12, 2004). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser und in heiſsem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$ (?) zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 120° CO_2, Pyridin und Bromoform (W.). Die wässerige Lösung der Nikotinsäure giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Salze: LAIBLIN; WEIDEL, *A.* 165, 334. — $K.C_6H_4NO_2$ (bei 110°). Kleine Blättchen, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, monokline Prismen, die, einmal ausgeschieden, sich sehr schwer in Wasser lösen. — $Ag.C_6H_4NO_2$. Lange, feine Nadeln (aus siedendem Wasser) (L.). — Das Kupfersalz ist ein hellblaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag (W.).

$C_6H_5NO_2.HCl$. Kleine, monokline Krystalle oder Tafeln (WEIDEL, *B.* 12, 2005). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Groſse, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1297 bei 21,8° (W.). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.AuCl_3$. Kleine, leicht lösliche, gelbe Blättchen (L.). — $C_6H_5NO_2.HBr$. Gekrümmte Tafeln. — $C_6H_5NO_2.HNO_3 + H_2O$. Blätter oder kurze Prismen (W.).

Aethylester. Konnte nicht aus dem Silbersalz und C_2H_5J dargestellt werden. Eine krystallinische Verbindung $C_6H_4NO_2.C_2H_5.HCl$ scheint bei der Einwirkung des Nikotinsäurechlorides auf Alkohol zu entstehen (LAIBLIN). Der freie Aethylester ist flüssig.

Chlorid $C_6H_4NOCl.HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von nikotinsaurem Kalium mit PCl_5 (LAIBLIN). — Sublimirt in Nadeln. Sehr unbeständig. Fast unlöslich in absolutem Aether, $CHCl_3$, Benzol Ligroïn. Verliert sehr leicht Salzsäure. Zerfällt mit Wasser in HCl und Nikotinsäure. Liefert mit NH_3 kein Amid.

Nitril $C_6H_4N_2 = C_5H_4N.CN$. *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. getrocknetes, pyridinsulfonsaures Natrium mit 1 Thl. KCN, versetzt das Destillat mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt (O. FISHER, *B.* 15, 63). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroïn. Wird durch conc. HCl bei 110—120° in NH_3 und Nikotinsäure gespalten. Giebt mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das Platindoppelsalz bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, wenig gelb gefärbte Nadeln.

3. **Isonikotinsäure** (γ-Pyridincarbonsäure, o-Säure?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Lutidin (aus Knochentheer) mit $KMnO_4$ (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 41). Die folgenden Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure: Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 112), Lutidinsäure (WEIDEL, HERZIG, und Pyridindicarbonsäure (BOETTINGER, *B.* 14, 68). α-Pyridintricarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure (SKRAUP, *B.* 12, 2332); ebenso Berberonsäure bei 243° und das berberonsaure Monokaliumsalz bei 275° (FÜRTH, *M.* 2, 422). — *Darstellung.* Aus Lutidin — siehe Isocinchomeronsäure. Die löslichen Bleisalze werden durch H_2S zerlegt, die Flüssigkeit eingedunstet und die auskrystallisirte Säure nochmals mit $PbCO_3$ behandelt, um einen Rest an Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure zu entfernen. Aus den löslichen Bleisalzen resultirt nun ein Gemenge von Nikotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure, das man durch Alkohol trennt (WEIDEL, HERZIG). — Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen in Täfelchen, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt in zugeschmolzenen Röhrchen bei 298—299° (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 207, 222); bei 309.5° (W., H.). Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem; fast unlöslich in kochendem Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gallertartigen Niederschlag; mit Kupferacetat entsteht, in der Hitze, ein hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, der fast unlöslich in Wasser ist.

Salz: WEIDEL, HERZIG; HOOGEWERFF, DORP (*A.* 207, 222). — $NH_4.C_6H_4NO_2$. Feine Nadeln (W., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

$C_6H_5NO_2.HCl$. Große, glänzende, monokline Säulen. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelbe, stark glänzende, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1568 bei 18,9°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. Säuren $C_7H_7NO_2 = CH_3.C_5H_3N.CO_2H$. 1. **Pikolincarbonsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Pikolindicarbonsäure (Uvitoninsäure) $C_8H_7NO_4$ auf 274° (BOETTINGER, *B.* 14, 67). — Schiefprismatische Krystalle (aus heißem Wasser). Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Das Ammoniaksalz wird nicht gefällt durch Bleiacetat, giebt aber mit Kupferacetat einen dunkelblauen, krystallinischen, unlöslichen Niederschlag. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure. — $Cu(C_7H_6NO_2)_2$ (bei 160°). — $C_7H_7NO_2.HCl$. Glänzende, langgestreckte Säulen.

2. **Methylpyridincarbonsäure.** *Bildung.* Methylchinolinsäure $C_8H_5NO_4$ zerfällt bei 180—185° oder besser beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methylpyridincarbonsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 20[illegible] bis 210°. Leicht löslich in heißem Wasser, etwas weniger in kaltem; leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Cinchomeronsäure oxydirt.

CCXXXVIII. Dicarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-9}NO_4 = C_nH_{2n-7}N(CO_2H)_2$.

1. Säuren $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$. 1. **Cinchomeronsäure** (N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben Cinchoninsäure u. a. Säuren, bei der Oxydation von Cinchonin (WEIDEL, *A.* 173, 96) oder Cinchonidin (WEIDEL, *J.* 1875, 772) mit HNO_3. Chinin giebt bei der Oxydation mit HNO_3 nur Cinchomeronsäure (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1146). Die bei der Oxydation von Cotarnin entstehende Apophyllensäure zerfällt mit conc. HCl bei 240° glatt in CH_3Cl und Cinchomeronsäure (GERICHTEN, *B.* 13, 1635). Methylpyridincarbonsäure wird durch $KMnO_4$ zu Cinchomeronsäure oxydirt (HOOGEWERFF, DORP.

B. 14, 646); ebenso Chinolsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 170° (WEIDEL, SCHMIDT). Pyridintricarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Cinchomeronsäure (HOOGEWERFE, DORP, *A.* 204, 106). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chinin mit 25 bis 30 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 2—3 Tage lang (bis durch NH_3 keine Fällung mehr entsteht), dann wird die Säure abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade eingedampft. Nach 1—2 Tagen saugt man die gebildeten Krystalle ab (die Mutterlauge giebt beim Kochen mit HNO_3 neue Mengen Cinchomeronsäure), bindet sie an Kalk, zerlegt das Calciumsalz mit HNO_3 und krystallisirt die freie Säure aus salpetersäurehaltigem Wasser um (WEIDEL, SCHMIDT). — Man erhitzt in flachen Schalen je 5 g Pyridintricarbonsäure auf 120—125° (bis der Gewichtsverlust etwa 30 % beträgt) und krystallisirt den Rückstand aus salzsäurehaltigem Wasser um (SKRAUP, *M.* 1, 185). — Körner (aus reinem Wasser), Prismen (aus salzsäurehaltigem). Schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 258—259°. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem. Zerfällt beim Erhitzen für sich in CO_2, γ-Pyridincarbonsäure und etwas Nikotinsäure und beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ zerlegt. Wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. — Mit Kupferacetat giebt die Säure, erst beim Erwärmen, einen flockigen Niederschlag, der beim Erkalten sich löst. Kocht man längere Zeit, so scheidet sich ein unlösliches, blaues, krystallinisches Salz aus (charakteristisch).

Salze: WEIDEL; WEIDEL, SCHMIDT; HOOGEWERFF, DORP; SKRAUP. — $Na.C_7H_4NO_4$. Kleine Körner (S.); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., SCH.). — $Na_2.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Tafeln (S.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Kleine Nadeln oder gröfsere, monokline Krystalle (S.). Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. Hält $3^1/_2H_2O$ und krystallisirt rhombisch (H., D.; GERICHTEN). — $Ba.C_7H_3NO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln; schwer löslich in Wasser (W.; H., D). — $Cu.C_7H_3NO_4 + 4H_2O$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag (H., D.). Fällt auch wasserfrei aus (W., vrgl. SKRAUP). — $Ag.C_7H_4NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, aus einer salpetersäurehaltigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (H., D.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Niederschlag.

$C_7H_5NO_4.HCl$. Kurze, dicke, monokline Prismen (S.). Sehr schwer löslich in conc. Salzsäure; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(C_7H_5NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystallblätter; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (S.).

Apophyllensäure $C_8H_7NO_4 = CO_2H.C_5H_3N(CH_3)\langle{}^{CO}_{O}$. Bei der Oxydation von Cotarnin (WÖHLER, *A.* 50, 24; ANDERSON, *A.* 86, 196), Bromtarkonin (GERICHTEN, *A.* 210, 85). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Cotarnin mit 1 Thl. conc. Salpetersäure und 3 Thln. Wasser, bis durch Kali kein Cotarnin mehr gefällt wird, dann kühlt man ab, setzt Alkohol und hierauf Aether hinzu (GERICHTEN, *B.* 13, 1635). — Krystallisirt aus kaltgesättigter Lösung in wasserhaltigen Rhombenoktaëdern, aus heifsgesättigter Lösung in wasserfreien, kurzen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 241—242° (G.). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,185) auf 240—250° in Methylchlorid und Cinchomeronsäure. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_4$. Krystallpulver; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (A.). — $Ag.C_8H_6NO_4.AgNO_3 = CH_3.C_5H_3N(CO_2Ag)_2.NO_3$. Krystallinischer Niederschlag; wenig löslich in Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen.

Bromapophyllensäure $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit Bromwasser, wobei zunächst Cuprin entsteht (GERICHTEN, *A.* 210, 91). $C_{11}H_7NO_3 + 16Br + 7H_2O = C_8H_6BrNO_4 + 15HBr + 3CO_2$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von (5 g) salzsaurem Bromtarkonin so lange mit Bromwasser (8—9 g Brom enthaltend), bis auch, bei längerem Stehen, ein bleibender, gelber Niederschlag entsteht. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei sich der Niederschlag löst und die Flüssigkeit braun wird (Färbt sich die Lösung braungrün, so fehlte es an Brom). Beim Concentriren der Lösung krystallisirt Bromapophyllensäure aus, die man aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Kohle, umkrystallisirt. — Derbe Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 204—205° unter heftiger Gasentwickelung und Schwärzung. Löslich in heifsem Wasser, leichter in säurehaltigem, schwerer in kaltem Wasser und sehr schwer in kaltem Alkohol. Etwas löslicher in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisensalze nicht gefärbt. Wird von Bromwasser in Dibromapophyllin übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200—210° in CO_2, $CH_3.Cl$ und eine Brompyridincarbonsäure (?), die in Nadeln krystallisirt, bei 199° schmilzt und sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löst. Das Baryumsalz der Bromapophyllensäure wird nicht gefällt durch Blei-, Kupfer- und Silberlösung. — $Ba(C_8H_5BrNO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ist bei 100° wasserfrei. — $(C_8H_6BrNO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, hexagonale(?) Tafeln.

2. **Isocinchomeronsäure** $C_7H_5NO_4 + 1H_2O$ und $1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Lutidin (DEWAR, *Z.* 1871, 116; RAMSAY, *J.* 1877, 436; 1878, 438; WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 4) oder Chinin (RAMSAY, DOBBIE, *B.* 11, 324) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man trägt in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von 300 g $KMnO_4$ in $4^1/_2$ l Wasser allmählich 50 g Lutidin ein, kocht zum Schluss und destillirt das unoxydirte Lutidin ab. Der Niederschlag wird gut mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung im CO_2-Strome stark concentrirt und dann mit der genau theoretischen Menge Schwefelsäure (um alles Kali in K_2SO_4 umzuwandeln) versetzt, eingedampft, erst im Wasserbade und dann über freiem Feuer, bis die Temperatur der Masse auf 105° gestiegen ist. Dann wird der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, durch möglichst wenig Kalk von der Oxalsäure befreit uud endlich mit $PbCO_3$ gesättigt. Im Niederschlage befinden sich Isocinchomeronsäure und Lutidinsäure, im Filtrate Nikotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure, neben noch etwas der ersteren von beiden Säuren (s. γ-Pyridincarbonsäure). Den Bleiniederschlag zerlegt man bei Siedehitze mit H_2S und dampft zur Krystallisation ab. Nach einigen Tagen werden die Krystalle abgesogen, mit viel Wasser gekocht und die ungelöst gebliebene Isocinchomeronsäure wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt (WEIDEL, HERZIG). — Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Scheidet sich aus heifsen Lösungen mit $1H_2O$, aus kalten mit $1^1/_2H_2O$ ab (W., H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; löst sich leicht in kochendem Wasser nur auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Schmelzp.: 236° (W., H.). Sublimirt nur zum kleinsten Theile unzersetzt. Zerfällt beim Erhitzen auf 245° in CO_2 und Nikotinsäure (W., H.). Wird beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin zerlegt. Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; mit Eisenchlorid entsteht eine charakteristische gelbrothe Färbung.

Salze: WEIDEL, HERZIG; RAMSAY, *J.* 1877, 437. — $NH_4.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Trikline Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.). — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Mikroskopische Nadeln; äufserst löslich in Wasser. Geht bei 100° in das saure Salz über (W., H.). — $K.C_7H_4NO_4 + {}^1/_2H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W., H.). — $K_2.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Krystallkörner, fast unlöslich in Alkohol (W., H.). Hält $1^1/_2H_2O$ (R.). — $Mg.C_7H_3NO_4 + 5H_2O$. Haarfeine Nädelchen (W., H.). — $Ca(C_7H_4NO_4)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.). — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Warzen; scheidet sich aus warmen Lösungen wasserfrei in feinen, atlasglänzenden Nadeln ab (W., H.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.). — $Mn.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.). — $Cu.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Fällt, aus heifsen Lösungen, als hellblauer, krystallinischer Niederschlag aus. Ist, einmal abgeschieden, unlöslich in Wasser (W., H.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Flockiger, amorpher Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser (BÖTTINGER).

Methylester. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist oder aus dem Silbersalz und CH_3J (RAMSAY). — Rhomboëdrische (?) Krystalle. Schmelzp.: 117,5°. Riecht mäuseartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Chlorid $C_7H_3NO_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und $PtCl_5$ (RAMSAY). — Schmelzp.: 60,5—61°; Siedep.: 284°. Wenig löslich in Wasser; wird von Wasser langsam angegriffen. Wenig löslich in Aether.

Amid. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniak über das erwärmte Chlorid (RAMSAY). — Pulver. Schmelzp.: 295,5—297°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

3. **Pyridindicarbonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Pikolincarbonsäure mit $KMnO_4$ (BÖTTINGER, *B.* 14, 68). — Rundliche Warzen (aus Wasser). Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 234—235,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenvitriol eine gelbröthliche Färbung. Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in siedender Bleiessiglösung. Das Ammoniaksalz giebt erst bei starkem Einkochen mit Kupferacetat einen blauen, krystallinischen Niederschag. Pyridindicarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure.

4. **Lutidinsäure** $C_7H_5NO_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Lutidin (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 19; vgl. RAMSAY, *J.* 1877, 436). — *Darstellung.* Siehe Isocinchomeronsäure. Die in Lösung befindliche Lutidinsäure wird durch $PbCO_3$ von einem Gehalte an fremden Säuren befreit und der Bleiniederschlag durch H_2S zerlegt. — Kreidige, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 219,5°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; reichlich löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Eisenvitriollösung eine intensiv blutrothe Färbung (charakteristisch). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure. Das Bleisalz ist ein Niederschlag, der sich weder in Wasser, noch in Bleizucker oder Bleiessig löst. — $NH_4.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Krystallmehl; geht bei 100° in das saure Salz über. — $K.C_7H_4NO_4 + {}^1/_2H_2O$. Warzen, ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. —

$Mg.C_7H_8N_2O_4 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ca(C_7H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Krystallpulver. Scheidet sich aus heifsen Lösungen feinkörnig, mit $1H_2O$ aus. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Hellblaugrüner, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser.

5. β- und γ-**Pyridindicarbonsäure.** Bei der Oxydation von Lutidin mit $KMnO_4$ erhielt RAMSAY (*J.* 1878, 438), aufser Isocinchomeronsäure, noch 2 Säuren, die aber verschieden sind von der Lutidinsäure von WEIDEL und HERZIG.

β-Pyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_4 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Oktaëder. Zerfällt bei 244—245° in CO_2 und Pyridin. Löslich in 1000 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Pb.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Fe_2(C_7H_3NO_4)_3$. Weifslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_3NO_4$.

Methylester. Zerfliefsliche Nadeln.

Chlorid. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 49°.

γ-Pyridindicarbonsäure. Seideglänzende, kleine Spiefse. Zerfällt bei 241—245° in CO_2 und Pyridin. 100 Thle. Wasser lösen 1,58 Thle.; leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Nadeln. — $Ca.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (?). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Flockiger Niederschlag.

Chlorid. Erstarrt schwierig und schmilzt dann bei 88—89°; Siedep.: 265°.

Absorptionsspektrum der Pyridindicarbonsäuren: HARTLEY, *Soc.* 41, 46.

6. **Polymere Pyridindicarbonsäure** (Dipyridintetracarbonsäure) $C_{14}H_{10}N_2O_8$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichinolin (CLAUS, *B.* 14, 1942). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Löst sich schwer in Aether und scheidet sich aus dieser Lösung harzig aus. — $(Pb.C_7H_3NO_4)_2$. Farbloser Niederschlag. — $(Ag_2.C_7H_3NO_4)_2$.

7. **Chinolinsäure** ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinolin aus Steinkohlentheer (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 12, 747) oder aus Cinchonin (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 117) mit $KMnO_4$. Bei der Oxydation von o- oder p-Toluchinolin mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 157). — Kurze, glänzende Prismen. Schmelzp.: 222—225°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Nikotinsäure (H., D., *B.* 13, 65). — $K.C_7H_4NO_4 + 2H_2O$. Grofse, trikline Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt bei 230° in CO_2 und nikotinsaures Kalium (SKRAUP). — $K_2.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen; äufserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (SK.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Körnige Krystalle (SKRAUP). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Gallertartiger Niederschlag; wird bald krystallinisch.

8. **Beronsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° (FÜRTH, *M.* 2, 426). — Feine, glanzlose Krystalle (mikroskopische Prismen). Schmelzp.: 263°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, äufserst wenig löslich in heifsem Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und mit Bleizucker einen unlöslichen, flockigen Niederschlag. Kupferacetat bewirkt in der siedenden Lösung einen hellgrünblauen Niederschlag, der in der Kälte sofort wieder verschwindet. Die feuchte Säure röthet sich beim Liegen an der Luft. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol von 50%). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

2. Säuren $C_8H_7NO_4$. 1. **Methylpyridindicarbonsäure** $CH_3.C_5H_2N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Aldehydcollidin (20 Thle.) mit einer (35procentigen) Lösung von (110 g) CrO_3 und Schwefelsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1507). — Sehr feine Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt mit Eisenvitriol eine röthlichgelbe Färbung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Pikolin und CO_2. — Das Kalksalz bildet feine, glänzende Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — Das Silbersalz ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

2. **Methylchinolinsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Lepidin mit $KMnO_4$ (KÖNIGS, *B.* 12, 983; 14, 103; HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung; sie wird durch Baryumacetat flockig gefällt; mit Kupferacetat entsteht ein hellblauer Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methylpyridincarbonsäure.

Salze: HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 645. — $K.C_8H_6NO_4 + 3H_2O$. Krystallisirt, in der Kälte, in salpeterähnlichen Krystallen. Aus der Lösung des Salzes wird durch Aetheralkohol

das Salz in Nadeln mit $2H_2O$ gefällt. — $Ag_2.C_8H_5NO_4 + 2H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, der sich bald in ein Krystallpulver umwandelt.

3. **Pikolindicarbonsäure** (Uvitoninsäure) — s. S. 443.

3. **Collidindicarbonsäure** $C_{10}H_{11}NO_4$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Behandeln des Condensationsproduktes $C_{14}H_{21}NO_4$ (aus Acetessigsäureäthylester und Aldehydammoniak) mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung (HANTZSCH, *B.* 14, 1638).

Der **Diäthylester** $C_{14}H_{19}NO_4 = (C_2H_5)_2.C_{10}H_9NO_4$ ist flüssig. Siedep.: 310°. Verbindet sich mit Säuren. — Die freie Säure zerfällt beim Erhitzen mit **Kalk** quantitativ in CO_2 und Collidin.

CCXXXIX. Tricarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-11}NO_6 = C_nH_{2n-8}N(CO_2H)_3$.

Säuren $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$.

1. **α-Pyridintricarbonsäure** (Carbocinchomeronsäure) $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin mit $KMnO_4$ (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 84; RAMSAY, DOBBIE, *Soc.* 35, 189); bei der Oxydation von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 173, 101; *B.* 12, 415) oder von Cinchoninsäure mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *A.* 201, 308). Bei der Oxydation von Lepidin (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 1640) oder α-Oxycinchoninsäure (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 8?) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man kocht Cinchonidin oder Chinidin mit etwas Kalilauge und Chamäleonlösung, bis diese nicht mehr einwirkt. Die Chamäleonlösung wird in kleinen Portionen zugesetzt und jedesmal gewartet, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Dann wird vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit HNO_3 neutralisirt und stark eingedampft. Man filtrirt den ausgeschiedenen Salpeter ab, fällt mit Baryumnitrat und zerlegt den Niederschlag genau mit H_2SO_4. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Pyridintricarbonsäure, die man von einer Beimengung von Oxalsäure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit (HOOGEWERFF, DORP). — Durchsichtige rhombische Tafeln. Verliert bei 115—120° das Krystallwasser und schmilzt dann, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung bei 249—250° (S.). 1 Thl. der wasserhaltigen Säure löst sich bei 15° in 83,9 Thln. und bei 9,75° in 95,5 Thln. Wasser (H., D.). Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol. Giebt mit Eisenvitriol eine schwache rothe Färbung. Zerfällt beim Erhitzen auf 18?° oder besser durch Kochen mit Eisessig in CO_2 und Cinchomeronsäure. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ gespalten. Wird von conc. HNO_3 und alkalischer Chamäleonlösung kaum angegriffen, wird aber von saurer Chamäleonlösung rasch oxydirt. — $K_3.C_8H_2NO_6 + 3H_2O$. Blättchen (H., D.). Zerfliefslich; unlöslich in Alkohol (D., R.). — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 14H_2O$. Warzen (H., D.). Hält $13H_2O$ (S.). Schwer löslich in Wasser. Wird erst bei 250° wasserfrei. Hinterlässt beim Behandeln mit Essigsäure das krystallinisch-faserige Salz $Ca.C_8H_3NO_6 + 2^1/_2H_2O$ (S.). — $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2 + 16H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat als fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Durch Fällen der freien Säure mit Baryumacetat dargestellt, hält es meist $12H_2O$ (H., D.). — $Cd_3.(C_8H_2NO_6)_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (WEIDEL). — $Cu.C_8H_3NO_6 + 3^1/_2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit $CuCl_2$ u. s. w. in hellblauen, mikroskopischen, hexagonalen Prismen erhalten; bei Gegenwart von etwas Salzsäure wird das Salz $Cu(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ gefällt. Mit Kupferacetat wird das neutrale Salz $Cu_3(C_8H_2NO_6)_2 + 9H_2O$ als hellblauer, schleimiger Niederschlag erhalten (S.). — $Ag_3.C_8H_2NO_6 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag (H., D.). Bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf und hinterlässt eine theeblätterähnliche, schwarzgrüne Masse. Aus der Auflösung dieses Salzes in verdünnter, kochender Salpetersäure krystallisirt das Salz $Ag_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$ (S.). Dasselbe Salz erhält man durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (H., D.). Wird die Lösung des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure eingedampft, so erhält man das Salz $Ag.C_8H_4NO_6.C_8H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$ in zugespitzten Säulchen (H., D.).

Der **Aethylester**, aus der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, krystallisirt (DOBBIE, RAMSAY).

Chlorid. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SKRAUP). — Siedep.: 205—206° bei 40° mm. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Pyridintricarbonsäure.

2. **Berberonsäure** $C_8H_5NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Berberin mit HNO_3 (WEIDEL, *B.* 12, 410; FÜRTH, *M.* 2, 416). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Berberin mit 8—10 Thln. conc. Salpetersäure, mäfsigt die nach einiger Zeit eintretende

heftige Reaktion durch Kühlen und kocht dann, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr auftreten. Dann verdunstet man die Lösung zum Syrup, saugt nach einigen Tagen die gebildeten Krystalle ab, krystallisirt die Säure zunächst aus Wasser um und bindet sie dann an Kalk. Das Kalksalz wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt. — Trikline Prismen. Wird bei 215° roth und schmilzt bei 243° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, namentlich auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung, die sich bei 100° zersetzt. Giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker einen unlöslichen Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Zerfällt beim Erhitzen auf 215° in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das Dikaliumsalz, bei 285°. Das Monokaliumsalz zerfällt bei 275° und ebenso die freie Säure bei 243° in CO_2 und Isonikotinsäure. Durch Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° wird Beronsäure (Pyridindicarbonsäure) gebildet. — $K.C_8H_4NO_6 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (Fürth). — $K_2.C_8H_3NO_6 + 3H_2O$. Glänzende, rhombische Tafeln (F.). — $K_3.C_8H_2NO_6 + 4^1/_2H_2O$. Große Prismen; leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr zerfließlich (F.). — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 8H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. — $Cd_3(C_8H_2NO_6)_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ag_3.C_8H_2NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

3. **β-Pyridintricarbonsäure** $C_8H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pikolindicarbonsäure (Uvitinsäure) (Böttinger, *B.* 13, 2048) oder Aniluvitoninsäure (Böttinger, *B.* 14, 134) mit $KMnO_4$. — Langgestreckte Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser) oder sehr lange Nadeln (B., *B.* 14, 69). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 244°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenvitriol eine violettrothe Färbung und mit Kupferacetat eine grünlichblaue Fällung. — $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2 + 2H_2O$. Die freie Säure liefert mit Baryumacetat einen voluminösen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in feine Nadeln umwandelt. Das Salz ist unlöslich, selbst in heißem Wasser.

CCXL. Basen $C_nH_{2n-7}N$.

1. **Base** C_8H_5NO s. Phenylsenföl S. 914.

2. **Basen** $C_9H_{11}N$.
1. **Hydromethylketol** s. S. 2004. — 2. **Tetrahydrochinolin** s. S. 2009. — 3. **Verbindung aus Aceton und Anilin** s. S. 926. — 4. **Styrylamin** s. S. 1374.

3. **Tetrahydromethylchinolin** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CH(CH_3)}$. *Bildung.* Man behandelt Methylphenylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ mit rauchender Salpetersäure bei —15° und reducirt die entstandene Nitroverbindung mit Zinkstaub und NH_3 (oder Sn und HCl ?) (Jackson, *B.* 14, 890). — Oel. Siedep.: 243—246° bei 699 mm. Wird durch $KMnO_4$ leicht oxydirt. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Körnig-krystallinisch. Wird von Wasser zersetzt.

Base $C_{10}H_{13}NO_2$ s. Anethol S. 1298.

4. **Amylidenanilin** $C_{11}H_{15}N$ s. S. 925.

5. **Dehydropentacetonamin** $C_{15}H_{23}N$ s. S. 246.

6. **Cholesterylamin** $C_{26}H_{45}N$ s. S. 1376.

CCXLI. Basen $C_nH_{2n-9}N$.

1. **Base** C_7H_5N s. S. 1645.

2. **Basen** C_8H_7N. 1. **Indol** s. S. 1485. — 2. **Coniin** C_8H_7N s. S. 1931.
Anhydrobasen C_8H_7NO s. S. 1186.

3. **Methylketol** $C_9H_9N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitrophenylaceton. $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CH_3 + H_6 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 + 2H_2O$ und

$C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 = C_9H_9N + H_2O$ (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 187). — *Darstellung.* Phenylaceton wird bei 0° in rauchende Salpetersäure eingetragen, die Lösung in Wasser gegossen, dann mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt den Aether ab und schüttelt das zurückbleibende Oel mit NH_3 und Zinkstaub. Man kocht das Ammoniak weg und destillirt das Methylketol mit Wasserdämpfen über (JACKSON, *B.* 14, 879). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 59°. Destillirt unzersetzt. Dampfdichte = 4,75 (ber. = 4,54) (TREADWELL, *B.* 14, 1466). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Riecht wie Indol. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Leicht löslich in kalter Salzsäure; zersetzt sich beim Kochen mit conc. Salzsäure. Färbt sich mit salpetriger Säure gelb und giebt nach einiger Zeit einen gelben, pulverigen Niederschlag. Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure oxydirt. Natriumamalgam wirkt nicht ein; mit Sn und HCl entsteht aber Hydromethylketol. — Das Pikrat krystallisirt in sehr feinen, gelbrothen Nadeln. — $(C_9H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt (J.).

Acetylmethylketol $C_{11}H_{11}NO = C_9H_8N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man kocht Methylketol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JACKSON). — Farblose Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 195—196°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Benzol. Sehr schwache Base. Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, aber durch Kochen mit conc. Salzsäure verseift. Nimmt direkt Brom auf.

Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *Darstellung.* Man erwärmt Methylketol mit Zinn und Salzsäure, bis die Lösung Fichtenholz nicht mehr röthet, übersättigt dann mit Natron und destillirt mit Wasserdämpfen (JACKSON, *B.* 14, 883). — Stechend riechendes Oel. Schwerer als Wasser. Starke Base. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt.

Nitrosohydromethylketon $C_9H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Hydromethylketol mit (1 Mol.) Natriumnitrit (JACKSON). — Gelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert mit Sn und HCl wieder Hydromethylketol.

Acetylhydromethylketol $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56° (J.). Nicht sehr leicht löslich in Ligroïn, leicht in den meisten Lösungsmitteln aufser in Wasser. Schwache Base.

4. **Base** $C_{10}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Pyrrol, Methylamin u. s. w., bei der Destillation des Nikotinchlorzinkdoppelsalzes mit Kalk (LAIBLIN, *A.* 196, 172). — Aeufserst durchdringend, wiederlich riechende, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 250—270°. Kaum löslich in Wasser und schwerer als dieses. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Kochen mit $PtCl_4$ intensiv dunkelroth (empfindliche Reaktion). — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Karminrother Niederschlag, leicht löslich in warmem, verdünntem Alkohol, sowie in verdünnter Schwefelsäure mit intensiver, karminrother Farbe.

Base $C_{10}H_{11}NO$ s. Anethol S. 1298.

5. **Carbazolin** $C_{12}H_{15}N$ s. S. 1236.

6. **Benzaldiacetonamin** $C_{13}H_{17}NO$ s. S. 956.

7. **Vanillodiacetonamin** $C_{14}H_{19}NO$ s. S. 1661.

8. **Base** $C_{15}H_{21}NO_2$ s. Zimmtsäureäthylester S. 1406.

9. **Thioanhydrobasen** $C_nH_{2n-9}NS$ s. S. 1186.

CCXLII. Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-9}N$.

Chinolsäure $C_9H_6N_2O_4 = C_9H_5(NO_2)NO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cinchonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 91). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Cinchonin mit 7—8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zum Sieden, entfernt das Feuer sobald die stürmische Reaktion eintritt und kocht dann noch (70—80 Stunden lang), unter öfterer Erneuerung der Säure, bis die Lösung mit NH_3 einen, im Ueberschusse von Ammoniak löslichen Niederschlag liefert. Dann wird die Säure abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade zum dicken Syrup eingedickt, hieraufmit Wasser zum dünnen Syrup angerührt und endlich mit viel Wasser

(4—5 l auf $^1/_2$ kg Cinchonin) vermischt. Hierbei fällt Chinolsäure aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. Die Säure wird in nicht zuviel concentrirter heiſser Salzsäure gelöst; beim Erkalten krystallisirt salzsaure Chinolsäure, die man auf Thonplatten trocknet, mit verdünnter Salzsäure und Thierkohle kocht und dann mit viel kaltem Wasser fällt. — Wollige, glanzlose Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in säurehaltigem Wasser; äuſserst schwer löslich in Alkohol. Die feste Säure löst sich in einem Tropfen Alkali mit karminrother Farbe, die bald verblasst (charakteristisch). Sublimirt nur zum kleineren Theile unzersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180° Hexabromchinolin. Wird von Sn und HCl in ein harziges Amidoprodukt übergeführt. Wird beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure, im Rohr auf 170°, zu Cinchomeronsäure oxydirt (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1152). — Die Salze krystallisiren schlecht — $Ag.C_9H_5N_2O_4$. Gallertartiger Niederschlag; wird beim Stehen krystallinisch.

$C_9H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln; zerfällt mit viel Wasser in HCl und Chinolsäure. — $(C_9H_6N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Nadeln.

CCXLIII. Basen $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinbasen).

Bei der Destillation von Chinin oder Cinchonin mit Kali entstehen, neben Pyridinbasen, Chinolinbasen. Eine Reihe isomerer Basen findet sich im Steinkohlentheer. Die Constitution dieser Basen lässt sich mit jener das Naphtalins vergleichen. Wie aus der Vereinigung zweier Benzolringe das Naphtalinmolekül hervorgeht, so können die Chinolinbasen betrachtet werden als eine Aneinanderlagerung eines Pyridinmoleküls an einen Benzolring. $C_6H_6 + C_4H_2 = C_{10}H_8$ und $C_5H_5N + C_4H_2 = C_9H_7N$. Da aber im Pyridinring ein Stickstoffatom vorkommt, so folgt, dass schon das Anfangsglied in 2 isomeren Modifikationen vorkommen muss:

Chinolin (α-Reihe) Leukolin (β-Reihe).

Bei der Zersetzung der Alkaloïde durch Kali entstehen nun ausschlieſslich Basen der α-Reihe, im Steinkohlentheer finden sich ausschlieſslich Basen der β-Reihe. Die Basen beider Reihen sehen sich sehr ähnlich, gehen auch häufig einerlei Reaktionen ein. Sei unterscheiden sich aber ganz wesentlich durch ihr Verhalten gegen Alkyljodide, mit denen nur die Basen der α-Reihe Farbstoffe bilden.

α-Chinolin entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und H_2SO_4 oder besser von Anilin mit Nitrobenzol, Glycerin und $H_2SO_4.2C_3H_8O_3 + C_6H_5.NO_2 + C_6H_5.NH_2 = 2C_9H_7N + 7H_2O + O$. Wendet man Homologe des (Nitrobenzols und) Anilins an, so entstehen Homologe der α-Chinolinreihe, welche Alkyle (Methylgruppen) im Benzolkern (C_6H_4 —) enthalten. Die bei der Destillation von Cinchonin mit Kali entstehenden (isomeren) Homologen des Chinolins haben Seitenketten in dem stickstoffhaltigen Rest (C_3H_3N —). Die Bildungsweise der Chinoline aus Basen, Glycerin und H_2SO_4 ist eine allgemeine und gelingt auch beim Naphtalidin (SKRAUP, *M.* 2, 153). Sie beruht offenbar auf der Einwirkung von zunächst aus dem Glycerin gebildetem Aldehyd (Akroleïn). $C_6H_5.NH_2 + C_3H_4O + O_2 = C_9H_7N + 2H_2O$. Der zur Oxydation nöthige Sauerstoff wird dem Nitrobenzol entnommen (DÖBNER, MILLER, *B.* 14, 2816). In gleicher Weise erhält man aus Anilin, Paraldehyd, Nitrobenzol und H_2SO_4 die Base $C_{10}H_9N = C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4O + O - 3H_2O$.

Die Chinolinbasen erinnern in ihrem Verhalten an die Pyridinbasen. Wie diese verhalten sie sich gegen Alkyljodide als Nitrilbasen und bei der Oxydation liefern sie Pyridincarbonsäuren.

1. Basen C_9H_7N.

1. **Chinolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Chinin (GERHARDT, *A.* 42, 310),

Cinchonin oder Strychnin (GERHARDT, *A.* 44, 279) mit Kali. Hierbei entstehen Chinolin und dessen Homologe; beim Behandeln von Cinchonin mit Kali und CuO wird nur Chinolin gebildet (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Ueberleiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd (KÖNIGS, *B.* 12, 453. $C_6H_5.NH(C_3H_5) = C_9H_7N + 4H$. Bei der trockenen Destillation von Akroleïnanilin oder besser durch Erhitzen von (1 Thl.) Anilin mit ($1^1/_2$—2 Thl.) H_2SO_4 und (1 Thl.) Glycerin auf 180—190° (KÖNIGS, *B.* 13, 911) und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Nitrobenzol oder m-Nitrobenzoësäure (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 535) mit Glycerin und Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* 1, 317). Beim Glühen von Aniluvitoninsäure mit Natronkalk (BÖTTINGER, *B.* 13, 2165); beim Glühen von Cinchoninsäure mit Kalk (KÖNIGS, *B.* 12, 98). Chinolin findet sich im „Stuppfett", einem Nebenprodukt bei der Destillation der Quecksilbererze in Idria (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 17). — Die Constitution des Chinolins (als α-Verbindung) ergiebt sich aus der Bildung desselben durch Reduktion von Dichlorchinolin (s. d.). — *Darstellung.* Man mischt 24 g Nitrobenzol mit 38 g Anilin, 120 g Glycerin und 100 g Vitriolöl und erhitzt anfangs vorsichtig, da sonst eine sehr stürmische Reaktion eintritt. Dann erhitzt man noch einige Stunden am Kühler, verdünnt hierauf mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, giebt endlich zum Rückstande Natron und destillirt auch das Chinolin mit Wasserdämpfen über. Zur Reinigung wird dasselbe fraktionnirt und dann durch Lösen in (? Thln.) Alkohol und Zufügen von (1 Mol.) H_2SO_4 als saures Sulfat niedergeschlagen, oder man kocht es mit Chromsäuregemisch (SKRAUP, *M.* 2, 141). — Flüssig. Siedep.: 237,1° bei 746,8 mm (SKRAUP); 240,4—241,3° (cor.) bei 750,1 mm (KRETSCHY, *M.* 2, 80). Spec. Gew. = 1,1081 bei 0°, = 1,0947 bei 20°, = 1,0699 bei 50° (SKRAUP); = 1,084 bei 15° (BROMEIS, *A.* 52, 135); = 1,1055 bei 0°, = 1,0965 bei 11,5° (OECHSNER, *Bl.* 37, 209). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 41, 47. — Erstarrt in einem Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether (KR.). Sehr hygroskopisch; bleibt Chinolin längere Zeit in einer Glocke, über Wasser, stehen, so nimmt es Wasser auf entsprechend der Formel $C_9H_7N + 1^1/_2H_2O$. Dieses Hydrat trübt sich bei Blutwärme (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 9). Wird von Chromsäuregemisch nur sehr schwer oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht wenig Chinolinsäure. Beim Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub werden Hydrochinolin und Tetrahydrochinolin gebildet. Eine Lösung von Chinolin in CS_2 liefert mit Brom Tetrabromchinolin und mit Jod Chinolinjodid. Bei direkter Einwirkung von Brom auf Chinolin werden orangerothe Krystalle erhalten: $C_9H_7N.Br_2$ und $C_9H_6BrN.Br_2$ (GRIMAUX, *B.* 37, 433). CS_2 ist bei 250° ohne Wirkung auf Chinolin; Schwefel reagirt aber oberhalb 200° lebhaft ein (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). — Durch Behandeln mit Natriumamalgam geht Chinolin in Dichinolin über. Liefert beim Erhitzen mit Natrium α-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240° β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$. Chinolin wirkt antiseptisch, antizymotisch u. s. w. (DONATH, *B.* 14, 178), hemmt aber selbst in 5-procentiger Lösung, nicht die Alkoholgährung des Zuckers (DONATH, *B.* 14, 1770). — Reaktionen des Chinolins: DONATH, *B.* 14, 1771.

Salze: BROMEIS; WILLIAMS, *J.* 1856, 533; SCHIFF, *A.* 131, 112. — $C_9H_7N.HCl$. Zerfließliche, kleine Warzen. Schmelzp.: 93—94°. In jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$ und absolutem Alkohol, sehr löslich in heißem Aether und Benzol, weniger in kaltem Aether (OECHSNER). — $(C_9H_7N)_2.ZnCl_2$. Gypsähnliche Säulen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$. Nadeln (S.). Schwer löslich, daher zur Reinigung von Chinolin geeignet. — $C_9H_7N.HCl.CdCl_2 + H_2O$ (W., *J.* 1855, 521). Lange Nadeln (aus Alkohol). — $(C_9H_7N.HCl)_2.SnCl_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (S.). — $C_9H_7N.SbCl_3$. Krystallinisch (S.). — $C_9H_7N.HCl.SbCl_3$. Lange Nadeln (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_3.BiCl_3$. Rhombische Prismen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.UrO_2Cl_2$. Kurze, gelbe Nadeln. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PdCl_2$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $(C_9H_7N)_2.PtCl_2$. Wird als blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, beim Kochen von Chinolin mit $PtCl_2$ (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). Löslich in Chinolin; aus dieser Lösung wird durch HCl das Salz $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_2$ gefällt. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelber Niederschlag, krystallisirt aus heißer, verdünnter Salzsäure in Nädelchen (SKRAUP). Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen gelben Nadeln mit $1H_2O$ (BAEYER, *B.* 12, 1322). Löslich in 893 Thln. kalten Wassers (W.); bei 11° löst sich 1 Thl. wasserfreies Salz in 1363 Thln. Wasser; vrgl. HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 11). Schmelzp.: 225°. — $C_9H_7N.HCl.AuCl_3$. Kanariengelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_7N.J_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Chinolin in CS_2 (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). — Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren. Wird von Natriumamalgam in Dichinolin (?) übergeführt. — $(C_9H_7N)_2.CdJ_2$ (S.). — $C_9H_7N.HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). — $(C_9H_7N)_2.Hg(NO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (S.). — $(C_9H_7N)_2.AgNO_3$. Nadeln (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 16..). — $(C_9H_7N)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden, gelben Nadeln (charakteristisch). Schmelzp.: 164—167°. Explodirt bei raschem Erhitzen. 1 Thl. löst sich bei 10,5° in 274,5 Thln. Wasser (H., D. *R.* 1, 13). — Dioxalat $C_9H_7N.C_2H_2O_4$. Seideglänzende

Nadeln (aus Alkohol). — Tartrat $3C_9H_7N.4C_4H_6O_6$. Grofse, flache, rhombische (?) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 125° (FRIESE, *B.* 14, 2805). — $(C_9H_7N)_2.HgCy_2$. Lange Nadeln (S.). — Pikrat. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT). — Salicylat $C_9H_7N.C_7H_6O_3$. Röthlichgraues, wenig krystallisirtes Pulver (FRIESE).

Chinolinjodmethylat $C_9H_7N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Chinolin und CH_3J (WILLIAMS, *J.* 1856, 534). — Grofse, schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° (LA COSTE, *B.* 15, 192). Liefert beim Behandeln mit Ag_2O die wenig beständige, stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche, freie

Base $C_9H_7N.CH_3.OH$. Die freie Base nimmt 1 Mol. Brom auf, ohne sich zu röthen, vermuthlich nach der Gleichung: $2C_9H_7N(CH_3).OH + 2Br = C_9H_7N(CH_3)Br + C_9H_7N(CH_3)(OBr) + H_2O$. Die gebromte Lösung reagirt neutral; mit Pikrinsäure giebt sie einen Niederschlag des Pikrates $C_9H_7N(CH_3).OC_6H_2(NO_2)_3$. — Kali scheidet aus dem Jodür $C_9H_7N.CH_3J$, schon in der Kälte, ein Oel ab, das bei der Destillation, neben Dimethylanilin (KÖRNER, *G.* 11, 548, 551), eine bei 240° siedende Base $C_9H_6(CH_3)N$ liefert (SKRAUP, *M.* 1, 317).

Nach LA COSTE scheidet sich beim Stehen einer Lösung des Jodürs $C_9H_7N.CH_3J$ mit Natronlauge flockiges Chinolinmethyloxyd $[C_9H_7.N(CH_3)]_2O$ ab, das schon unter 50° zu einem rothbraunen Harze schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und besonders in Aether löst. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in krystallinischen Krusten aus, die sich beim Trocknen röthen. Es scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Mit HJ giebt es wieder das Jodür $C_9H_7N.CH_3J$ und mit HCl und $PtCl_4$ das Doppelsalz $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{10}H_{10}NCl)_2.PtCl_4$. Wenig löslich. — Pikrat $C_{10}H_{10}N.OC_6H_2(NO_2)_3$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, hellgelben Nadeln. Schmelzp.: 163—165° (LA COSTE).

Jodäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$. Grofse, blassgelbe Krystalle (WILLIAMS). Liefert beim Behandeln mit Ag_2O die freie Base, die stark kaustisch ist und sich beim Erwärmen im Wasserbade karmoisinroth färbt. Eine Lösung des schwefelsauren Salzes färbt sich beim Eindampfen roth und dann fast schwarz. Der Rückstand ist kupferglänzend wie Indigo und giebt, nach dem Lösen in Wasser, mit Kali einen röthlich-violetten Niederschlag. — Aehnliche Produkte entstehen aus Chinolin und Aethylsulfat oder Methylsulfat (BABO, *J.* 1857, 405). — $(C_{11}H_{12}N.Cl)_2.PtCl_4$. Goldgelber, wenig löslicher Niederschlag.

Bromäthylchinolinbromid $C_{11}H_{11}NBr_2 = C_9H_7N(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chinolin mit (1 Mol.) Aethylenbromid auf 75—80° (BEREND, *B.* 14, 1349). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $C_{11}H_{11}NBr.Cl$. Entsteht durch Schütteln des Bromids mit AgCl. — $(C_{11}H_{11}NBr.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus conc. Salzsäure).

Aethoxylchinolinchlorid $C_{11}H_{12}NClO = C_9H_7N(C_2H_4.OH).Cl$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Chinolin mit salzsaurem Glykol und etwas Wasser auf 100° (WÜRTZ, *Bl.* 37, 194). — Das Chlorid krystallisirt in Prismen. — $(C_{11}H_{12}NOCl)_2.PtCl_4$. Lachsgelbes Krystallpulver, löslich in viel kochendem Wasser. — $C_{11}H_{12}NOCl.AuCl_3$. Kleine, spitze, gelbe Rhomboëder, wenig löslich in siedendem Wasser.

Chinolinjodisoamylat $C_9H_7N.C_5H_{11}$. Gelbgrüne, metallglänzende Krystalle (KRETSCHY, *M.* 2, 82). Liefert beim Kochen mit Kali Cyanin. — $(C_{14}H_{18}NCl)_2.PtCl_4$ (WILLIAMS).

Chinolincyanin $C_{28}H_{35}N_2J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolinjodisoamylat mit Kali (HOFMANN, *J.* 1862, 351; NADLER, MERZ, *Z.* 1867, 343). $2(C_9H_7N.C_5H_{11}J) + KHO = C_{28}H_{35}N_2J + KJ + H_2O$. — Cantharidengrüne, orthorhombische Tafeln (aus Alkohol). Bei raschem Abkühlen werden messinggelbe, trikline Krystalle erhalten (N., M.). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in warmem Alkohol. Silberoxyd scheidet daraus die freie Base $C_{28}H_{36}N_2O$ ab, eine zähe, bronzefarbene Masse. — $C_{28}H_{35}N_2Cl$. *Darstellung.* Aus Cyanin und AgCl (NADLER, MERZ). — Blaue Prismen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. — $C_{28}H_{36}N_2Cl_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{28}H_{35}N_2J.2HCl$. Farblose Schuppen; geht bei 100° in das bronzefarbene Salz $C_{28}H_{35}N_2J.HCl$ über (N., M.). — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3 + H_2O$. Wird aus Cyanin und $AgNO_3$ dargestellt (N., M.). Orthorhombische, glänzende, bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser. — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3.2HCl$. Farblose Nadeln; — $C_{28}H_{35}N_2.NO_3.HCl$. Blau. — $(C_{28}H_{35}N_2)_2SO_4 + 2H_2O$. Wird durch Auflösen von Cyanin in Vitriolöl erhalten. Krystallisirt aus heifsem Wasser in blauen Nadeln.

Verbindung $C_{56}H_{68}N_4S_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cyannitrat $C_{28}H_{35}N_2.NO_3$, in alkoholischer Lösung, mit Schwefelammonium auf 100° (NADLER, MERZ). — Röthlichgelbe, monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden. — $C_{56}H_{68}N_4S_3Cl_4.2PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Chinolinchlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl + 3H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Chinolin und Benzylchlorid bei Luftabschluss auf 100° (CLAUS, HIMMELMANN, *B.* 13, 2045). — Grofse Krystalltafeln. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich

in Aether. Liefert beim Behandeln mit Ag_2O und auch schon mit Kali, in der Kälte, das freie Benzylchinolin, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Base, die sich an der Luft roth färbt und verharzt. Mit HCl giebt Benzylchinolin wieder das Salz $C_9H_7N.C_7H_7Cl$. Dieses Salz giebt mit $HgCl_2$ einen bei 142° schmelzenden, krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. — $(C_9H_7N.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag; scheidet sich aus kalten Lösungen in dunkelgelben Nadeln ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 246°. In Wasser sehr schwer löslich.

Chinolinbetaïn $C_{11}H_9NO_2 = C_9H_7N\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Chloressigsäure (GERICHTEN, *B.* 15, 1254). — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Sternförmig vereinigte, orangegelbe Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Dichinolin $C_{18}H_{14}N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinolin mit Natriumamalgam (von 10%) (WILLIAMS, *J.* 1878, 891). Beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin auf 180—200° für sich oder unter Zusatz von Anilin oder Chinolin (CLAUS, *B.* 14, 1940). — Hellgelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 114° (C.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung von Chinolin). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Scheidet sich aus diesen Lösungen harzig aus. Löst sich leicht in verdünnten Säuren mit intensiv rother Farbe. Zersetzt sich nicht beim Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure. Liefert bei der Oxydation eine polymere Pyridindicarbonsäure. Bildet fast nur amorphe Salze. — $(C_{18}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Beginnt bei 220° unter Aufblähen zu verkohlen.

α-**Dichinolylin** $C_{18}H_{12}N_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 100 g Chinolin mit 15 g Natrium auf 192° (WEIDEL, *M.* 2, 491). — Das Produkt wird in kochendem Benzol gelöst, die Benzollösung so oft mit Wasser geschüttelt, als sich dieses noch braun färbt, und dann destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen ist, destillirt Chinolin über. Oberhalb 360° destillirt man den Retortenrückstand im Wasserstoffstrome, wobei man die zuletzt übergehenden Tropfen, die nicht erstarren, beseitigt. Die aus dem Destillate abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und in conc., warmer Salzsäure gelöst. Das erhaltene salzsaure Salz krystallisirt man sieben- bis achtmal aus verd. Salzsäure um und zerlegt es dann durch verd. Ammoniak. Die freie Base wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende, monokline Blättchen. Schmelzp.: 175,5°; die sublimirte Base schmilzt bei 176—177°. Siedet unter spurenweiser Zersetzung oberhalb 400°. Dampfdichte = 8,73 (ber. = 8,86). Unlöslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol in der Wärme. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 4H_2O$. Lange, asbestähnliche, feine Nadeln. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt. Geht bei 100° über in das Salz $C_{18}H_{12}N_2.HCl$. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellröthlichgelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Fast unlöslich in heißem Wasser und in Salzsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4 + H_2O$. Glanzloses Krystallpulver. Wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Kleine, starkglänzende, rhombische (?) Krystalle (aus siedendem Wasser). Bräunt sich bei 200° und schmilzt unter Zersetzung bei 280—285° (WEIDEL). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, Eisessig; löslich in heißem Alkohol.

Disulfonsäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g Dichinolylin mit 1 g Vitriolöl und 34 g Schwefelsäureanhydrid 3—4 Stunden lang auf 170° (WEIDEL). — Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Kali ein nicht unzersetzt siedendes, schlecht krystallisirendes Phenol $C_{18}H_{10}(OH)_2$. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. — $K_2.C_{18}H_{10}NS_2O_6 + 5H_2O$. Kleine, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 50%). Leicht löslich in heißem Wasser und in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Das Salz, wie auch die freie Säure, schmecken intensiv bitter.

β-**Dichinolylin** $C_{18}H_{12}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240—250° (JAPP, GRAHAM, *Soc.* 39, 174). Entsteht in sehr kleiner Menge beim Destilliren von Cinchoninsäure mit Kalk (WEIDEL, *M.* 2, 501). — Große, seideglänzende, monokline (?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (J., G.); 192,5° (W.). Sublimirt in Tafeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, mäßig löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol schwerer löslich als *α*-Dichinolylin. Löst sich leicht in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Verbindet sich, selbst bei 150°, nicht mit Methyljodid. Schwache Base; wird aus der Lösung der Salze durch Wasser völlig niedergeschlagen. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Wird durch Eingießen einer Lösung der Base in kalter conc. Salzsäure in eine Lösung von $PtCl_4$ in conc. Salzsäure als hellgelber, körniger Niederschlag erhalten.

Hydrochinolin $C_{18}H_{18}N_2=(C_9H_9N)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Essigsäure (KÖNIGS, *B.* 12, 101, 252), mit Zinkstaub und NH_3 oder durch Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 99); beim Behandeln von Chinolin mit Zink und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481). — *Darstellung.* Man kocht Chinolin mit Zinkstaub und NH_3, destillirt das unangegriffene Chinolin mit Wasserdämpfen ab, schüttelt den Rückstand mit Benzol aus und fällt die Benzollösung mit Ligroïn (KÖNIGS). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 161—162° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig. Schwache Base; wird aus den Lösungen in conc. Säuren durch viel Wasser theilweise ausgefällt, vollständiger durch Natriumacetat. Eine angesäuerte Lösung giebt mit $NaNO_2$ eine röthlichgelbe Fällung eines Nitrosokörpers. Die alkoholische Lösung wird durch Pikrinsäure und $HgCl_2$ gefällt. Wird von Methyljodid bei 130° kaum angegriffen.

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zn und HCl (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481) oder besser mit Sn und HCl (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2400) oder mit Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 100). — *Darstellung.* Man kocht Chinolin mit Zinn und Salzsäure (W.). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei Zimmertemperatur. Siedep.: 244° (W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser leichter löslich als Chinolin. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3) in Chinolin übergeführt. Giebt mit salpetriger Säure einen öligen Nitrosokörper. — $C_9H_{11}N.HCl$. Feine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 335). — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (F., O.).

Dibromtetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$ — s. S. 2011.

Aethyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz $C_{11}H_{15}N.HJ$ entsteht aus Tetrahydrochinolin und C_2H_5J (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2400). Es ist krystallinisch und liefert mit Kali freies Aethyltetrahydrochinolin, das flüssig ist und bei 255° siedet.

Aethyltetrahydrochinolin verbindet sich direkt mit **Aethyljodid** zu dem **Jodid** $C_{11}H_{15}N.C_2H_5J$, das durch Alkalien nicht zerlegt wird, mit Ag_2O aber die freie, stark kaustische Base $C_{11}H_{15}N(C_2H_5).OH$ liefert.

Acetyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Flüssig. Siedep.: 295° (WYSCHNEGRADSKY).

Benzoyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}NO = C_9H_{10}N(C_7H_5O)$. Große, farblose Platten (aus Alkohol) (WYSCHNEGRADSKY).

Chlorchinoline C_9H_6ClN. 1. Aus Carbostyryl. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbostyryl mit (1 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 130—140° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 333). $C_9H_7NO + PCl_5 = C_9H_6ClN + POCl_3 + HCl$. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 37—38°; Siedep.: 266—267°. Riecht charakteristisch nach Dichlorchinolin. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit einer Lösung von HJ in Eisessig auf 240° in Chinolin über. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Tetrahydrochinolin. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in HCl und Carbostyryl. Natriumalkoholate wirken leicht ein und liefern Alkylderivate des Carbostyryls. — Schwache Base; die Salze werden schon durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln; wird durch Wasser zerlegt.

Dasselbe (?) Chlorchinolin entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Kynurin mit 2 Thln. PCl_5 und 6 Thln. $POCl_3$ (KRETSCHY, *M.* 2, 77). — Löslich in Wasser. Verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelb. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unter Zersetzung.

2. p-Chlorchinolin (N : Cl = 1 : 3'). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chloranilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 559). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 259°. — Das in feinen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_9H_6ClN.CH_3J$. Chlorchinolin verbindet sich leicht mit Methyljodid (LA COSTE). — Hellgelbe, krystallinische Krusten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_9H_6ClN.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelb, krystallinisch.

Dichlorchinoline $C_9H_5Cl_2N$. 1. Aus Hydrocarbostyril. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrocarbostyril C_9H_9NO (S. 1179) mit 7 Thln. PCl_5 und einigen Tropfen $POCl_3$ auf 140° und Destilliren des Produktes mit Wasser (BAEYER, *B.* 12, 1320). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Riecht stark nach Chinolin. Schwache Base; verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. Wird beim Erhitzen auf 240° mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, zu Chinolin reducirt. Liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Aethylchlorcarbostyryl.

3. m-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Aus m-Dichloranilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (La Coste, *B.* 15, 561). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. In Alkohol schwerer löslich als p-Dichlorchinolin. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

4. p-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 1' : 4'). *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Dichloranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (La Coste). — Kurze Nadeln (aus Alkohol), lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromchinoline C_9H_6BrN. 1. *α*-Bromchinolin. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tribromchinolin, beim Erhitzen (gleicher Moleküle) Chinolinsalzlösung und Brom auf 180° (La Coste, *B.* 14, 915). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei das meiste Tribromchinolin und höher gebromte Produkte ungelöst bleiben. Aus der salzsauren Lösung wird durch Wasser Tribromchinolin, mit wenig Dibromchinolin, gefällt. Durch Ausschütteln der Lösung mit Aether erhält man den Rest an Dibromchinolin; Natronlauge fällt jetzt aus der Flüssigkeit Chinolin und Monobromchinolin, die man durch heiße Weinsäurelösung trennt. In dieser löst sich nur das Chinolin. — Gelbliches Oel. Siedep.: 270°. — $C_9H_6BrN.HCl$. Monokline (?) Säulen; leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in orangerothen, feinen Nadeln.

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. siedendem Wasser, schwerer in heißem Alkohol. Liefert mit Ag_2O (oder auch Natronlauge) das freie Methylbromchinolin $C_9H_6BrN(CH_3).OH$, eine stark alkalisch reagirende Base, welche mit HJ wieder das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ bildet. Verdunstet man die Lösung der freien Base, so scheidet sich das Anhydrid $[C_9H_6Br.N(CH_3)]_2O$ aus. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 146—147°, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem, sehr schwer in Aether und kochendem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Krystallisirt aus heißer, verdünnter Salzsäure unverändert aus (La Coste, *B.* 15, 190).

In Natriumalkoholat löst sich das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ langsam auf. Wasser fällt aus der Lösung ein Oel, vermuthlich die Verbindung $C_9H_6BrN(CH_3)(OC_2H_5)$, das beim Behandeln mit Wasser bald in das Anhydrid $[C_9H_6BrN(CH_3)]_2O$ übergeht. Mit HJ liefert das Oel das ursprüngliche Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$. — $[C_9H_6Br.N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. Hellgelber, pulvriger Niederschlag (La Coste, *B.* 15, 190).

2. p-Bromchinolin (N : Br = 1 : 3'). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Bromanilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (La Coste, *B.* 15, 558). — Flüssig. Siedep.: 276—278°. Sehr beständig. Natriumalkoholat wirkt erst bei 160—170° ein und regenerirt dann Chinolin. — Das salzsaure Salz bildet kleine Nadeln. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockig-krystallinischer Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend.

Dibromchinoline $C_9H_5Br_2N$. 1. *α*-Dibromchinolin. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe *α*-Bromchinolin (La Coste). — Glänzende Nadeln (aus heißer, verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 124—126°. Unzersetzt flüchtig. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber metallglänzender Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen von $PtCl_4$ und $C_9H_5Br_2N$); unlöslich in Aether und in Wasser. Wasser scheidet freies Dibromchinolin ab.

Jodmethylat $C_9H_5Br_2N.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Dibromchinolin und Methyljodid bei 100° (La Coste, *B.* 15, 191). — Feine, hochrothe Nadeln (aus heißem Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Wasser. Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung das Anhydrid $[C_9H_5Br_2.N(CH_3)]_2O$ ab, das aus siedendem Alkohol in feinen, kleinen Nädelchen krystallisirt. — $[C_9H_5Br_2.N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. Gelblichweißer, pulvriger Niederschlag.

2. m-Dibromchinolin (N : Br : Br = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Aus m-Dibromanilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (La Coste, *B.* 15, 559). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unzersetzt flüchtig. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

Tribromchinolin $C_9H_4Br_3N$. *Bildung.* Chinolin absorbirt direkt Brom. Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so scheidet sich nach einiger Zeit Tribromchinolin aus (Liubawin, *A.* 155, 318). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, gut in heißem. Wird von Kalilauge, Ag_2O und siedendem Vitriolöl nicht verändert.

Tetrabromchinolin $C_9H_3Br_4N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinolin in CS_2 mit einer Lösung von Brom in viel CS_2 (Claus, Istel, *B.* 15, 820). — Lange dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 180° nicht angegriffen. Liefert mit rauchender Salpeter-

säure ein in Blättchen sublimirendes Produkt. Wird von Natriumamalgam zu Dibromtetrahydrochinolin reducirt.

Dibromtetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Tetrabromchinolin (CLAUS, ISTEL). — Tafeln (aus Aether), die sich am Lichte rasch röthen. Schmelzp.: 65—66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt. — Das salzsaure Salz bildet bei 74—75° schmelzende Nädelchen. — $(C_9H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellgelb, krystallinisch. — $C_9H_9Br_2N.H_2SO_4$. Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 246°. — Das in Tafeln krystallisirende Oxalat schmilzt bei 171°.

Hexabromchinolin C_9HBr_6N. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolsäure mit (immer neuen Mengen) Brom und Wasser erst auf 100 und dann auf 180° (WEIDEL, *A.* 173, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—90°. Giebt mit Natriumamalgam Chinolin.

Nitrochinolin $C_9H_6N_2O_2 = C_9H_6(NO_2)N$. *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von Chinolin in conc. Salpetersäure in ein Gemisch aus 6 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. H_2SO_4 ein, erwärmt einige Zeit gelinde und fällt dann mit Natron. Der getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (KÖNIGS, *B.* 12, 449). — Zolllange Spieſse (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.: 88—89° (KÖNIGS, *B.* 14, 99). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. — $[C_9H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; krystallisirt aus heiſser, verdünnter Salzsäure in röthlichgelben Nädelchen.

m-Dinitrochinolin $C_9H_5N_3O_4 = C_9H_5(NO_2)_2N(N : NO_2 : NO_2 = 1 : 1' : 3')$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Dinitranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 561). — Lange, feine, glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—159°.

Amidochinolin $C_9H_8N_2 = C_9H_6(NH_2)N$. *Bildung.* Aus Nitrochinolin mit Zinn und Salzsäure (KÖNIGS, *B.* 12, 450). Beim Erhitzen von α-Oxychinolinmethyläther mit Chlorzinkammoniak auf 180° (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2573). — Schmale Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67° (B., F.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt, in schwefelsaurer Lösung, mit $K_2Cr_2O_7$ einen blutrothen Farbstoff.

Oxychinoline $C_9H_7NO = C_9H_6N(OH)$. 1. o-(α-)Oxychinolin (Chinophenol) $OH.C_6H_3.C_3H_3N$. *Bildung.* α-Oxycinchoninsäure zerfällt bei wiederholtem Destilliren vollständig in CO_2 und Chinophenol. $C_{10}H_7NO_3 = CO_2 + C_9H_7NO$ (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 862). Aus o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (O. FISCHER, BEDALL, *B.* 15, 684; SKRAUP, *B.* 15, 893). Beim Schmelzen von Chinolinsulfonsäure mit 2—3 Thln. NaOH (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 443, 1366). Man schmilzt, nach dem Zusatz von etwas Wasser, nur so lange bis Chinolingeruch auftritt. — Lange, glasglänzende, prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 257—260° bei 748 mm (W., C.). Schmelzp.: 75—76° (B., F.). Verflüchtigt sich ziemlich leicht bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Riecht in der Kälte schwach safranartig, in der Hitze phenolartig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und in sehr verdünnter Natronlauge. Giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenvitriol eine röthliche Färbung und später einen schwarzen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Brom und conc. Salpetersäure liefern Di-Substitutionsprodukte. Reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Wird von $SnCl_2$ in Oxychinolintetrahydrür übergeführt. Der Methyläther geht beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak in Amidochinolin über. — $C_9H_7NO.HCl$. Glänzende gelbliche Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, seideglänzende, feine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem.

Methyläther $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO.CH_3$. *Darstellung.* Aus Oxychinolin, Kali und Methyljodid (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2570). — Hellgelbes Oel mit schwacher, röthlichblauer Fluorescenz. Erstarrt nicht beim Abkühlen. Destillirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Wird von Zinn und Salzsäure in den Methyläther des Oxychinolintetrahydrürs übergeführt. Starke Base. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Dicke Prismen (aus Aetheralkohol). Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, gelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). In Wasser und Aether schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; gelbe Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Benzoat $C_{16}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO.C_7H_5O$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. Oxychinolin und 2 Thln. Benzoylchlorid (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1367). — Glänzende Krystalle (aus

absol. Alkohol). Schmelzp.: 118—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Dibromoxychinolin $C_9H_5Br_2NO = C_9H_4Br_2N.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine wässrige oder salzsaure Oxychinolinlösung mit überschüssigem Bromwasser, entfernt das freie Brom durch SO_2 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (BEDALL, FISCHER). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 193—195°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, C_6H_6; unlöslich in Ligroïn und verdünnten Säuren. Wird von heißer Natronlauge nicht angegriffen.

Dinitrooxychinolin $C_9H_5N_3O_5 = C_9H_5(NO_2)_2NO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Oxychinolin in gewöhnliche, conc. Salpetersäure (BEDALL, FISCHER). — Liefert ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Natriumsalz.

Oxychinolintetrahydrür $C_9H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, FISCHER). — Schmale Blättchen oder zolllange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 121—122°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sublimirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt in Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn. Geruchlos. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Giebt mit HNO_2 ein Nitrosoderivat Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz giebt mit $SnCl_2$ ein in Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{10}NO.CH_3$. *Bildung.* Beim energischen Reduciren von Oxychinolinmethyläther mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2571). — Dickes Oel. Riecht süßlich, in der Wärme stechend beißend. Schwerer als Wasser. Merklich löslich in warmem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung, die beim Erhitzen allmählich verschwindet. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Dicke Prismen (aus Aetheralkohol). — Das Platindoppelsalz fällt in feinen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Alkohol und ziemlich leicht in heißem Wasser. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in feinen, langen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich.

Nitrosooxychinolintetrahydrür $C_9H_{10}N_2O_2 = OH.C_9H_9N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgehaltene Lösung von Oxychinolintetrahydrür in verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1369). — Gelbliche, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl oder conc. Salzsäure unter Entbindung von salpetriger Säure. Wird von Eisessig und Zinkstaub wieder in Oxychinolintetrahydrür zurück verwandelt.

Methyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_9H_9N_2O_2.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine schwefelsaure Lösung von Oxychinolintetrahydrürmethyläther mit $NaNO_2$ und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um (B., F., *B.* 14, 2572). — Lange, flache, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in conc. Salzoder Schwefelsäure mit karminrother Farbe, unter Entwickelung von salpetriger Säure.

2. m-Oxychinolin. *Bildung.* Aus m-Amidophenol, m-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 15, 893). — Schmelzp.: 238°. Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether wie bei o-Chinolin. Schwer löslich in Benzol. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach röthliche Färbung. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag.

3. p-Oxychinolin. *Bildung.* Aus p-Amidophenol, p-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP). — Schmelzp.: 190°. Löslichkeit wie bei m-Oxychinolin. Kaum mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag.

4. Kynurin $C_9H_7NO + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Kynurensäure (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 164, 158; KRETSCHY, *M.* 2, 68). — *Darstellung.* Man erhitzt Kynurensäure auf 253—258° und krystallisirt die Schmelze wiederholt aus Wasser um (K.). — Glänzende, monokline (wasserfreie) Prismen; scheidet sich, bei plötzlichem Auskrystallisiren, mit $3H_2O$ in Nadeln aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,477 Thle. Kynurin (K.); leichter löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem; schwer löslich in absolutem Aether, Ligroïn, Benzol. Das wasserhaltige Kynurin schmilzt bei 52°, verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 201°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Sublimirt schwer. Reagirt schwach alkalisch. Schmeckt bitter. Wird von Eisenchlorid schwach karminroth gefärbt. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Chinolin über. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat, das durch Wasser leicht zersetzt wird. Mit PCl_5 entsteht Chlorchinolin; mit Natriumamalgam Hydrokynurin. — $(C_9H_7NO)_2.HCl + 2H_2O$. Stark glänzende, monokline Nadeln (K.). — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwefelgelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung in glänzenden, orangegelben Nadeln.

Tetrabromkynurin $C_9H_3Br_4NO$. *Bildung.* Kynurensäure zerfällt beim Erwärmen mit Bromwasser in CO_2 und Tetrabromkynurin (BRIEGER, *H.* 4, 89). — Gelbes Krys-

tallpulver. Scheidet aus KJ Jod ab. Giebt an Alkohol und Alkalien Brom ab. Beim Kochen mit Alkohol entstehen Bromäthyl, HBr und

Tribromkynurin $C_9H_4Br_3NO$. Farblose Nadeln; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

In Wasser vertheiltes Kynurin giebt mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag ($C_9H_8Br_4NO$?), der beim Kochen mit Alkohol Tribromkynurin liefert, wahrscheinlich identisch mit obigem Tribromkynurin.

Hydrokynurin $C_{18}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kynurin mit Natriumamalgam (KRETSCHY). Der gebildete Niederschlag wird mit verd. Essigsäure gewaschen und in Alkohol gelöst. — Gelbes Pulver. Beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen. Sehr schwach basisch.

Chinolinsulfonsäuren $C_9H_7NSO_3 = C_6H_3(SO_3H).C_3H_3N$. *Darstellung.* Man erhitzt einige Tage lang im Wasserbade 1 Thl. Chinolin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Baryt (LIUBAWIN, *A.* 155).

Chinolin liefert mit $H_2S_2O_7$ zwei (o- und m-) Sulfonsäuren (O. FISCHER, BEDALL, *B.* 15, 683). Die Kaliumsalze derselben geben beim Schmelzen mit KCN die Nitrile der o- und m-Chinolinbenzcarbonsäure $C_9H_6.CN$. — Grofse Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Natron Oxychinolin. Wird beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 100° in H_2SO_4, Tri- und Tetrabromchinolin zerlegt (L.). — $Ba(C_9H_6NSO_3)_2$ (bei 120°). Amorph; schwer löslich in heifsem Wasser (L.).

Chinolinsäure $C_9H_9NO_8$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Versetzen einer Lösung von 13 Thln. Chinolin mit einer kochenden Lösung von 30 Thln. $KMnO_4$. Die eingedampfte, kalische Flüssigkeit giebt an Alkohol das Kaliumsalz ab, das man in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Aether ausschüttelt (DEWAR, *J.* 1880, 949). — Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr schwer löslich in Wasser. Das Ammoniaksalz (aber nicht die freie Säure) giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die bald braunroth wird. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Kali Anilin. Sie löst sich in heifsem Glycerin; die Lösung fluorescirt violett und entwickelt bei 180° CO_2 und Anilin. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser.

2. **Leukolin** (*β*-Chinolin) C_9H_7N. *Vorkommen.* Im Steinkohlenther (HOFMANN, *A.* 47, 76). — Unangenehm nach Bittermandelöl riechendes Oel. Wird bei −20° nicht fest. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,081 bei 10°. Sehr wenig löslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether, CS_2. Stark lichtbrechend. Die Salze krystallisiren meistens nicht.

Nach HOFMANN (*A.* 53, 427) giebt Leukolin denselben krystallinischen Niederschlag mit Chromsäure wie Chinolin und hält er daher Leukolin für identisch mit Chinolin. Nach DORP und HOOGEWERFF (*A.* 204, 117) liefert Leukolin mit $KMnO_4$ dieselbe Pyridincarbonsäure wie Chinolin und würde daraus ebenfalls die Identität von Chinolin und Leukolin folgen. Allein mit Isoamyljodid und Alkali giebt nur Chinolin einen blauen Farbstoff (Cyanin) und nicht Leukolin (WILLIAMS, *J.* 1860, 361).

Nach HOOGEWERFF, DORP (*R.* 1, 1) verhält sich Leukolin ganz wie Chinolin. Es liefert dieselben Salze wie dieses und giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auch Chinolinsäure. Es liefs sich aber mit Leukolin kein Cyanin bereiten wie mit Chinolin.

Leukolin besteht aus 2 isomeren Basen, von denen die höher siedende mit CrO_3 ein amorphes Salz liefert und sich nicht mit Aethylchlorid verbindet. Die niedriger siedende Base ist von Chinolin verschieden, verbindet sich mit C_2H_5Cl und liefert mit CrO_3 ein krystallisirtes Salz (DEWAR, *J.* 1880, 949). Bei gemäfsigter Einwirkung von $KMnO_4$ wird Leukolin zu Leukolinsäure oxydirt.

Salze: HOFMANN. — $C_9H_7N.HgCl_2$. Fällt beim Versetzen einer alkoholischen Leukolinlösung mit $HgCl_2$ krystallinisch nieder. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Leukolinsäure $C_9H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (43 Thln.) Leukolinsulfat (gelöst in 200 Thln. Wasser) durch $KMnO_4$ (100 Thle. gelöst in 1000 Thln. Wasser) (DEWAR, *J.* 1877, 445). Daneben entsteht zuweilen eine syrupartige, isomere (?) Säure, die erst nach tagelangem Kochen mit Wasser krystallinisch wird (DEWAR, *J.* 1880, 949). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 162°. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Anilin, neben NH_3 und wenig Pikolin. Das Kaliumsalz zerfällt bei der trocknen Destillation in Anilin, Wasser, CO_2, Kohle und K_2CO_3. Beim Schmelzen mit Kali liefert es CO_2, NH_3, Wasserstoff und Salicylsäure. Mit Glycerin gekocht, giebt Leukolinsäure Anilin und etwas Indol (?). — Die Salze sind meist leicht löslich; das Silbersalz bildet feine Nadeln.

3. **Skatol** s. S. 790.

2. Basen $C_{10}H_9N$.

1. **Lepidin** $C_6H_4.C_3H_2(CH_3)N$. *Bildung*. Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 1639). — *Darstellung*. Das rohe Destillat wird fraktionnirt und die bei 250—270° siedenden Antheile in das saure Sulfat übergeführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Kali zerlegt (HOOGEWERFF, DORP). — Flüssig. Siedep.: 256—258° (H., D.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erst eine Methylpyridincarbonsäure und dann α-Pyridintricarbonsäure. — $C_{10}H_9N.HCl$. Nadeln (W.). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln (H., D.). — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Feine Prismen (W.). — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol (H., D.). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2Cr_2O_7$. Harziger Niederschlag, der beim Umrühren krystallinisch wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben Nadeln.

Dilepidin $C_{20}H_{18}N_2$. *Bildung*. Beim Kochen von Lepidin mit 10-procentigem Natriumamalgam (WILLIAMS, *J.* 1878, 891). — Flüssig. — $C_{20}H_{18}N_2.HNO_3$. Scharlachrothe Krystalle.

Jodisoamylat $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$ (WILLIAMS).

Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$. *Bildung*. Beim Behandeln von Lepidinjodisoamylat mit Kali (HOFMANN, *J.* 1862, 351). $2C_{10}H_9N.C_5H_{11}J = C_{30}H_{39}N_2J + HJ$. — Metallgrün glänzende Prismen. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit tiefblauer Farbe. Schmilzt beim Erhitzen zu einer blauen Flüssigkeit und zerfällt in höherer Temperatur in Amylen, Lepidin und Isoamyljodid. $C_{30}H_{39}N_2J = C_5H_{10} + 2C_{10}H_9N + C_5H_{11}J$. Verbindet sich mit HJ zu einem gelben Salze. Liefert mit Ag_2O die freie Base, eine undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse, die sich in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber nicht in absolutem Aether löst. Säuren zerstören die blaue Farbe der Lösungen des Cyanins, Alkalien stellen sie wieder her (Cyanin als Indikator bei der Alkalimetrie). Verhalten des Cyanins gegen Ozon u. s. w.: SCHÖNBEIN, *Z.* 1865, 733. — $C_{30}H_{39}N_2Cl$. Grüne, metallglänzende Prismen. — $C_{30}H_{39}N_2Cl.HCl$. Strohgelbe, sehr zerfliefsliche Nadeln. — $C_{30}H_{40}N_2Cl_2.PtCl_4$. Rhomboïdale Tafeln; schwer löslich. — $C_{30}H_{39}N_2J.HJ$. Gelbe Nadeln; unzersetzt löslich in kaltem Wasser; geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in das Salz $C_{30}H_{39}N_2J$ über.

Lepamin $C_{20}H_{32}N_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Lepidin entsteht, aufser dem Jodid $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$, ein in Wasser unlöslicher Körper, der bei längerem Kochen mit Alkalien Lepamin liefert (WILLIAMS, *J.* 1863, 430). — Flüssig. Siedep.: 275°. Dampfdichte = 10,4 (ber. = 10,4). Verbindet sich mit C_2H_5J zu einem öligen Jodid, das bei der Destillation mit Kali eine flüssige Base liefert. — $C_{20}H_{32}N_2.2HCl$. Schmilzt unter 100°; schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Leicht zersetzbarer, klebriger, in Alkohol löslicher Niederschlag.

2. **o-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 1')$. *Bildung*. Beim Erhitzen von 25 g o-Nitrotoluol mit 38 g o-Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 153). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 247,3—248,3° (cor.) bei 751,3 mm. Spec. Gew. = 1,0852 bei 0°; = 1,0734 bei 20°; = 1,0586 bei 50°. Sehr schwer löslich in Wasser. Riecht wie Chinolin. Erstarrt nicht in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. — $C_{10}H_9N.HCl + 2^1/_2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe Prismen. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Prismen; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von Kali schon in der Kälte zersetzt.

3. **m-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 2')$. *Darstellung*. Aus m-Toluidin, m-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 3, 381). — Gelbliches, stark lichtbrechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 259,7° (cor.) bei 747 mm. Spec. Gew. = 1,0839 bei 0°; = 1,0722 bei 20°; = 1,0576 bei 50°. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, orangegelbe, glänzende Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedender, verd. Salzsaure. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. — $(C_{10}H_9N)_2.(H_2SO_4)_3 + xH_2O$. Dünne Nädelchen. Ist bei 100° wasserfrei. Beträchtlich löslich in sehr schwach wässrigem Alkohol. — Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Prismen, die bei 206—207° schmelzen. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J + {}^1/_2H_2O$. Lange, lichtgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, reichlich in Wasser. Die wässrige Lösung ist farblos, die alkoholische gelb gefärbt.

4. **p-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N(N : CH_3 = 1 : 3')$. *Darstellung*. Aus p-Toluidin,

p-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 158). — Flüssig. Riecht wie Chinolin. Siedep.: 257,4—258,6° bei 745 mm. Spec. Gew. = 1,0815 bei 0°; = 1,0681 bei 20°; = 1,0560 bei 50°. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. — $C_{10}H_9N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, haarfeine Prismen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 229°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Feine, gelbliche Prismen. Wird durch Kali zersetzt.

5. **Iridolin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (WILLIAMS, *J.* 1856, 536; 1863, 431). — Siedep.: 252—257°; spec. Gew. = 1,072 bei 15°.

6. **Phenylpyrrol** s. S. 1985.

7. **Base** $C_{10}H_9N$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Sieden eines Gemenges von 30 Thln. Glykol, 14 Thln. Anilin, 14 Thln. Nitrobenzol und 38 Thln. Vitriolöl (DÖBNER, MILLER, *B.* 14, 2814). $C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4(OH)_2 + O = C_{10}H_9N + 5H_2O$. Wird leichter erhalten durch allmähliches Eintragen von 80 Thln. Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Anilin, 45 Thln. Nitrobenzol und 100 Thln. H_2SO_4 (DÖBNER, MILLER). $C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3H_2O$. Man erhitzt die Masse 4—5 Stunden lang auf dem Sandbade, verdünnt hierauf mit Wasser, destillirt das freie Nitrobenzol ab, übersättigt den Rückstand mit Natron und destillirt wieder mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand fraktionnirt. Entsteht auch beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 15, 897). — Schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 238—239° (bei 716 mm). Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser; besonders schön krystallisirt daraus das Chromat. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vacuum getrocknet). Lange, orangerothe Prismen (aus heifsem Wasser). In heifsem Wasser viel weniger löslich als das Chinolinplatinsalz. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

8. **Cincholepidin.** *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit 30 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome (WEIDEL, *M.* 3, 75). $C_{10}H_{11}NO_2 + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O$. Das Produkt wird in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so lange mit kleinen Mengen CrO_3 versetzt, als beim Erhitzen noch pyrrolartig riechende Dämpfe entweichen. Dann übersättigt man mit Kali und destillirt im Dampfstrome. Das überdestillirte Oel wird durch Kali ausgefällt, über KOH entwässert und destillirt. — Flüssig. Siedep.: 256,8° (cor.). Riecht nach Chinolin. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei längerem Kochen mit CrO_3 und H_2SO_4 Cinchoninsäure $C_9H_6N.CO_2H$. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heifser Salzsäure in gelbrothen, stark glänzenden, triklinen Krystallen anschiefst. — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Krystallisirt aus heifser Salzsäure in prismatischen Nadeln. Schmelzp.: 188—190°.

9. **Naphtylamin** s. S. 1208.

Base $C_{10}H_9NO$ s. S. 1913.

3. Basen $C_{11}H_{11}N$.

1. **Aethylchinolin** $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N(N : C_2H_5 = 1 : 3)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chloräthylchinolin mit Eisessig, der vorher mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (wie bei Dichlorchinolin S. 2009) (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 121). — Gleicht dem Chinolin. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Kleine, orangegelbe Krystalle (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chloräthylchinolin $C_{11}H_{10}ClN = C_6H_4.C_3HCl(C_2H_5)N(N : Cl : C_2H_5 = 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylhydrocarbostyril mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (BAEYER, JACKSON). Das Produkt wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt und mit Wasser destillirt. — Krystalle. Schmelzp.: 72—73°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Schwache Base. — $(C_{11}H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Heifses Wasser scheidet aus dem Salz die freie Base ab.

Aethylhydrocarbostyril $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH(C_2H_5)}_{NH.CO}$. *Bildung.* Aethylphenylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ wird nitrirt und die entstandene Nitrosäure mit Sn und HCl reducirt (BAYER, JACKSON). — Kleine Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser und Alkalien, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und concentrirten Säuren. Indifferent. Liefert kein Platinsalz. Giebt mit PCl_5 Chloräthylchinolin und Aethylcarbostyril.

Aethylcarbostyril (?) $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{CH:CH(C_2H_5)}_{NH.CO}$ (?). *Bildung.* Entsteht,

neben Chloräthylchinolin, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylhydrocarbostyril und bleibt, nach dem Abdestilliren des Chloräthylchinolins, im Rückstande (BAEYER, JACKSON). — Krystalle. Schmelzp.: 168°. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird duch Wasser zersetzt.

2. **Dispolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin (WILLIAMS, *Z.* 1867, 428). — Oelig. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$. *Bildung.* Entsteht, neben Hexachlorhydrocinchonin, beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Hydrocinchonin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 303) (ZORN nennt den Körper Tetrachlorkryptidin). Wird vom Hexachlorhydrocinchonin durch alkoholfreien Aether getrennt, in welchem dieses unlöslich ist. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 135°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

3. **Kryptidin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (WILLIAMS, *J.* 1856, 537). — Siedep.: 274°.

4. **Tolylpyrrol** s. S. 1985.

5. **Menaphtylamin** s. S. 1227.

4. Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$ s. S. 1236.

Bei der trocknen Destillation des Cinchonins beobachtete WILLIAMS (*Z.* 1867, 429) die Bildung noch von folgenden Basen, welche er durch Darstellung des Platinsalzes trennte und rein darstellte. Sie waren sämmtlich flüssig:

Tetrahirolin $C_{12}H_{13}N$, — **Pentahirolin** $C_{13}H_{15}N$, — **Isolin** $C_{14}H_{17}N$, — **Ettidin** $C_{15}H_{19}N$, — **Validin** $C_{16}H_{21}N$.

CCXLIV. Carbonsäuren der Chinolinbasen.

1. Säuren $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N.CO_2H$.

1. **Chinolincarbonsäure** (Cinchoninsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von Cinchonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 84), mit CrO_3 (KÖNIGS, *B.* 12, 97) oder mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 601). Bei der Oxydation von Cinchonidin, Cinchotenin, Cinchotenidin (SKRAUP, *A.* 201, 301) und von Cinchonitin mit CrO_3 (FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436). Bei längerem Kochen von Cincholepidin $C_{10}H_9N$ mit CrO_3 und H_2SO_4 (WEIDEL, *M.* 3, 79). — *Darstellung.* Man giesst in eine siedende Lösung von 50 g Cinchonin, 160 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser eine wässrige Lösung von 110 g CrO_3, kocht einige Zeit, fällt heifs mit NH_3, verdampft das Filtrat etwas und versetzt die genau neutralisirte Lösung mit Kupferacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (SKRAUP). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in feinen Nadeln (SKRAUP) oder mit $2H_2O$ in monoklinen Tafeln und Prismen (WEIDEL). Verliert bei 100° das Krystallwasser, erweicht bei 235—236° und schmilzt bei 253—254° (S.). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in säurehaltigem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Mit HNO_3 entsteht erst Chinolsäure und dann Cinchomeronsäure. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2, Chinolin und sehr wenig β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ (S. 2008). Von schmelzendem Kali wird Cinchoninsäure in β-Oxycinchoninsäure übergeführt. — Starke Säure; verbindet sich aber auch mit Säuren.

Salze: WEIDEL, *A.* 173, 86. — $K.C_{10}H_6NO_2 + {}^1/_2H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende, prismatische Krystalle (W.). In kaltem Wasser fast unlöslich. Enthält kein Krystallwasser (SKRAUP). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelveilchenblaue Blättchen (charakteristisches Salz). Schwer löslich in heifsem Wasser (W.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

$C_{10}H_7NO_2.HCl$ (S.). — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich lange, orangegelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Krystallisirt aus heifser Salzsäure in glänzenden, triklinen Säulen (WEIDEL, *M.* 3, 80). — $C_{10}H_7NO_2.HNO_3$. Sehr feine Nadeln oder Prismen (S.). — $(C_{10}H_7NO_2)_2.H_2SO_4$. Lange Prismen (S.).

Tetrahydrochinolinsäure $C_{10}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Zinn und Salzsäure (WEIDEL, *M.* 2, 29). — *Darstellung.* Die Lösung von Cinchoninsäure in sehr conc. Salzsäure wird mit überschüssigem Zinn erst auf 40—50° erwärmt und dann höher. Die durch H_2S entzinnte Lösung verdunstet man im Strome von CO_2 oder H (WEIDEL, *M.* 3, 61). — Liefert bei der Oxydation keine Cinchoninsäure. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Vitriolöl auf 180° entstehen Cinchonindisulfonsäure $C_{10}H_5NO_2(SO_3H)$ und Trisulfonsäure

$C_{10}H_4NO_2(SO_3H)_3$. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub, im Wasserstoffstrome, wird Cincholepidin $C_{10}H_9N$ gebildet. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Große, monokline Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid anfangs braungrün gefärbt. Liefert beim Glühen mit Kalk Tetrahydrochinolin (?). Durch Wasser entziehende Mittel entstehen Condensationsprodukte. — $(C_{10}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe, kleine Blättchen.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_{10}H_{10}(NO)NO_2$. *Darstellung.* Man trägt in eine heiße, verdünnte Lösung von Tetrahydrocinchoninsäure (1 Mol.) Silbernitrit ein (WEIDEL, *M.* 3, 73). — Glänzende, gelblichweiße, kleine, prismenförmige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, schwieriger in Aether. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verharzt.

Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2 + 2H_2O = C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht bei 3—4 stündigem Erhitzen von 1 Thl. salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Holzgeist und 3 Thln. Methyljodid auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 66). Das ausgeschiedene Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Ag_2O zerlegt. Die freie Methyltetrahydrocinchoninsäure krystallisirt man aus Alkohol um. — Große, prismatische Krystalle (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmilzt bei 169—170° unter Zersetzung. Nicht unzersetzt flüchtig. Hält, im Vacuum getrocknet, $1H_2O$. Fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen. Zerfließt in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol; spurenweise löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt bitterlich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Bleisessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. — Sehr schwache Säure: reagirt sehr schwach sauer; zerlegt nicht Carbonate. Die Metallsalze sind äußerst zerfließlich; die Verbindungen mit Säuren krystallisiren sehr gut. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$. Große, staurolithförmige, monokline Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große, stark glänzende, gelbrothe Krystalle. — $C_{11}H_{13}NO_2.HJ + H_2O$. Stark glänzende, sehr große, monokline Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen.

Acetyltetrahydrocinchoninsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 62). Man befreit das Produkt durch Destillation vom Acetylchlorid, bringt den Rückstand durch etwas Alkohol zum Erstarren und krystallisirt ihn erst aus schwachem Alkohol und dann aus Wasser um. — Große, starkglänzende, trimetrische Krystalle. Erweicht bei 157° und schmilzt bei 164,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze, fast unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren und $PtCl_4$; verbindet sich mit Basen zu, in Wasser leicht löslichen, Salzen. — $Ca(C_{12}H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ bereitet. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, in Wasser leicht löslich.

Chlorcinchoninsäure $C_{10}H_6ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Oxycinchoninsäure mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorides durch Wasser (KÖNIGS, *B.* 12, 100). — Kurze Nadeln (aus kochendem Alkohol).

Cinchoninsulfonsäuren $C_{10}H_7NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$.

1. α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang ein Gemisch von 10 Thln. Cinchoninsäure, 20 Thln. P_2O_5 und 20 Thln. H_2SO_4 auf 170—180°, trägt das Produkt in 150 ccm Wasser ein und krystallisirt die ausgefällte Sulfonsäure aus heißem Wasser um (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 845). — Große, trikline Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Fast unlöslich in kaltem Wassser, löst sich langsam in kochendem Wasser; unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schmilzt und sublimirt nicht beim Erhitzen. Schmeckt intensiv bitter. Liefert beim Schmelzen mit Kali α-Oxycinchoninsäure. Geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 250° in die β-Säure über. — $(NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Große, monokline Tafeln; äußerst löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. — $Ca.C_{10}H_5NSO_5 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Trikline Krystallkörner; sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Kugelförmig vereinte Nadeln; kaum löslich in Wasser. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Meergrüne, mikroskopische Krystalle, erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. In Wasser kaum löslich.

2. β-Säure $C_{10}H_7NSO_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260; beim Erhitzen von α-Cinchoninsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEIDEL, *M.* 2, 565). — *Darstellung.* 4 g α-Cinchoninsulfonsäure werden 8—10 Stunden lang mit 16 g stark rauchenden Vitriolöls auf 260—270° erhitzt. Das Produkt löst man in Wasser und versetzt die filtrirte, kalte Lösung nur so lange mit $PbCO_3$, bis der größte Theil Schwefelsäure entfernt ist. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt das Bleisalz der Cinchoninsulfonsäure, das man durch Lösen in warmem Wasser und Fällen mit wenig verdünnter Bleiessiglösung von H_2SO_4 u. s. w. befreit. — Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem, etwas schwieriger in kaltem Wasser (oder Alkohol). Verliert oberhalb 100°

das Krystallwasser, zersetzt sich aber erst in hoher Temperatur. Schmeckt intensiv bitter. Wird durch Bleiessig gefällt, aber nicht durch Bleizucker und auch nicht durch $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ (und NH_3). Liefert beim Schmelzen mit Kali β-Oxycinchoninsäure. — $NH_4.C_{10}H_6NSO_5 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln; äufserst leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser erst bei 250°. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen; ist, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Wasser.

2. **β-Chinolincarbonsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Akridinsäure auf 120—130° (GRAEBE, CARO, *B.* 13, 100). — Kleine, undeutliche Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 275°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Chinolin. — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Grünlich-blauer Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. Kleine Säulen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Tafeln; ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser.

3. o-**Chinolinbenzcarbonsäure** ($CO_2H : N = 1' : 1$) = [Formel: Chinolinring mit Bezifferung 4', 3', 2', 1', 4, 3, 2, 1; CO_2H an 1', N an 1] *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen eines Gemisches von 9 Thln. o-Nitrobenzoësäure, 15 g o-Amidobenzoësäure, 20 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 530). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_3H_5(OH)_3 + O = C_{10}H_7NO_2 + 4H_2O$. — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ genau ausgefällt und dann verdunstet. Die nun auskrystallisirte salzsaure Chinolinbenzcarbonsäure wird wiederholt aus, mit etwas HCl versetztem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dann löst man dieses Salz in Wasser, versetzt die eine Hälfte der Lösung mit NH_3, bis der entstehende Niederschlag verschwunden ist, und setzt hierauf die andere Hälfte der Lösung zu. Die in den sauren Mutterlaugen enthaltene Chinolinsbenzcarbonsäure gewinnt man durch Fällen der mit NH_3 nahezu neutralisirten Lösung mit Kupferacetat in der Wärme und Zerlegen des in verdünnter Salzsäure suspendirten Niederschlages mit H_2S. — Das Nitril entsteht beim Schmelzen von o-chinolinsulfonsaurem Kalium mit KCN (LA COSTE, *B.* 15, 196; BEDALL, FISCHER, *B.* 15, 684). — Nadeln. Schmelzp.: 186—187,5°. Sublimirbar. Merklich löslich in kaltem Wasser (oder Alkohol), weit leichter in heifsem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Die freie Säure wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid entsteht eine schwache Gelbfärbung. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen. Eisenvitriol bewirkt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine dunkelpurpurrothe Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein purpurrothes bis purpurbraunes Krystallpulver abscheidet (charakteristisch). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Chinolin. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2$. Kleine Nadeln; in Wasser leichter löslich als das Salz der p-Säure. — $Cu.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (?). Wird aus der wässrigen Lösung der Säure durch Kupferacetat als amorpher, bläulicher Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen allmählich in hell himmelblaue Nädelchen übergeht. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Wird in der Kälte als gallertartiger Niederschlag erhalten. Mischt man eine heifse und verdünntere Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$, so fällt das Silbersalz als grobkrystallinisches Pulver nieder. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Schwach gelbliche, glänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Verdunsten der heifs bereiteten Lösung scheidet sich das Salz $(C_{10}H_7NO_2)_2.HCl$ in grofsen, glänzenden, triklinen Prismen ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus der heifsen Lösung von salzsaurer Chinolinbenzcarbonsäure, auf Zusatz von $PtCl_4$, in orangegelben, feinen Nadeln nieder. Löst sich schwer in Wasser, leichter in heifser, nicht zu verdünnter Salzsäure und krystallisirt, beim Erkalten, fast vollständig wieder aus in rothen Körnern.

Jodmethylat $C_{10}H_7NO_2.CH_3J$. *Darstellung.* Aus o-Chinolinbenzcarbonsäure und Methyljodid bei 100° (LA COSTE, *B.* 15, 196). — Feine, goldgelbe Nadeln. Silberoxyd scheidet aus dem Jodid das freie Methylat $C_{10}H_7NO_2.CH_3(OH)$ ab, das aber schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung in Holzgeist und Chinolinbenzcarbonsäure zerfällt.

4. **m-Chinolinbenzcarbonsäure** ($CO_2H : N = 4^1 : 1$). *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen eines Gemenges von 18 Thln. m-Nitrobenzoësäure, 30 Thln. m-Amidobenzoësäure, 50 Thln. Glycerin und 60 Thln. Vitriolöl auf 140—145° (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 519). Das Reaktionsprodukt wird durch Baryt genau neutralisirt, die Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, der Niederschlag rasch filtrirt und in säurehaltigem Wasser durch H_2S zerlegt. — Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen von 7 Thln. trocknem, chinolinsulfonsaurem Natrium mit 2 Thln. reinem Cyankalium (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 2574;

15, 683). — Körnig-krystallinisches Pulver, das in krystallinischen, wollartigen Gebilden sublimirt. Zerfällt bei raschem Erhitzen, zum Theil, unter Entwickelung von Chinolin. Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol, spurenweise löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupferacetat einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in violette Nadeln oder schmale Blättchen umwandelt. Mit Kobaltnitrat erhält man, nach einigem Stehen, große, rosarothe Prismen. Eisenchlorid erzeugt eine gelbe, flockige Fällung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Chinolin.

Salze: SCHLOSSER, SKRAUP. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ in langen Nadeln ab, die merklich löslich in kaltem Wasser sind. — Beim Kochen der Säure mit wenig überschüssigem Kalk erhält man das Salz $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$ in Krusten. — $C_{10}H_6NO_2.Cu(OH) + 2H_2O$. Blauviolette, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in warmem, salzsäurehaltigem Wasser und in absolutem Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure (Trennung von salzsaurer Amidobenzoësäure). Scheidet, mit Wasser in Berührung, die meiste Chinolinbenzcarbonsäure frei ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Nitril $C_{10}H_6N_2 = C_9H_6N.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (BEDALL, FISCHER). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroïn. Wird von Salzsäure bei 100° langsam, rasch bei 140—150° verseift.

5. **p-Chinolinbenzcarbonsäure** ($CO_2H : N = 3^1 : 1$). *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 18 Thln. p-Nitrobenzoësäure, 30 Thln. p-Amidobenzoësäure, 50 Thln. Glycerin und 40 Thln. Vitriolöl (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 526). Aus der Reaktionsmasse scheidet sich schwefelsaure Chinolinbenzcarbonsäure ab, die man absaugt. Den Rest an Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Mutterlauge mit Baryt und Fällen mit $AgNO_3$. — Pulver, aus mikroskopischen, vierseitigen Tafeln bestehend. Erweicht gegen 280° und schmilzt bei 291—292°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, aber doch leichter als die m-Säure. Reichlicher löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen grünlichblauen, wenig krystallinischen Niederschlag und mit Kobaltnitrat eine röthliche, flockige Fällung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Chinolin. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (?). Lichtblaugrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Gleicht ganz dem Salz der m-Säure. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Krystallpulver; krystallisirt zuweilen in langen Nadeln, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in ein Krystallpulver übergehen. Wird durch Wasser weniger vollständig zersetzt als das Salz der m-Säure, dem es sonst in der Löslichkeit gleich steht. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, die bald in große, röthlichgelbe Blätter übergehen.

Oxycinchoninsäuren $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$. 1. *α*-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von *α*-Cinchoninsulfonsäure mit Kali (WEIDEL, COBENZL). — *Darstellung.* Man dampft die Lösung von 40 g Cinchoninsulfonsäure in 750 ccm Wasser und 200 g Aetzkali ein und erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und völlig löst und mit Schwefelsäure viel SO_2 entwickelt. Dann wird die Masse in $1^1/_2$ l Wasser gelöst und alles Kali mit der theoretischen Menge Schwefelsäure (mit der 6 fachen Menge Wasser verdünnt) verbunden. Die gefällte Oxycinchoninsäure wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann mit $BaCO_3$ behandelt, die Lösung mit Barytwasser gefällt und der Niederschlag mit H_2SO_4 genau zerlegt. — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 254—256°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol oder Eisessig. Die wässrige Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Die Salze, namentlich jene mit Säuren, sind sehr leicht zersetzlich. Wird von $KMnO_4$ zu *α*-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Zerfällt bei wiederholter Destillation völlig in CO_2 und Chinophenol. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Hellgelbe, krümliche Aggregate; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NO_3 + H_2O$. Niederschlag, aus seideglänzenden Nädelchen bestehend. — $Ag.C_{10}H_6NO_3.C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ in hellgelben Flocken erhalten, die sich bald in mikroskopische Nadeln verwandeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Niederschlag, aus kleinen, gelblichen Nadeln bestehend. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln oder monokline Prismen. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, asbestähnliche Nadeln. Wird durch Wasser und selbst durch Salzsäure zerlegt.

2. β-Säure $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man löst 10 g β-Cinchoninsulfonsäure in 50 g KOH und einer kleinen Menge Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen. Die Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Die aus dem Alkohol gewonnene Säure wird wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt (WEIDEL, *M.* 2, 571). — Mikroskopische, monokline (?) Blättchen. Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei etwa 320°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in warmem Eisessig oder Mineralsäuren. Giebt mit Eisensalzen keine Färbung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und β-Oxychinolin. Liefert mit $KMnO_4$ Pyridintricarbonsäure. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$ (getrocknet). Undeutlich krystallinische Krusten. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Feine, starkglänzende, monokline (?) Nadeln. Verliert in der Wärme oder durch Wasser alle Salzsäure. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe, monokline (?) Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt.

3. Xanthochinsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Chininsäure mit 10 Thln. conc. Salzsäure auf 220—230° (SKRAUP, *M.* 2, 601). — Kleine, gelbe Körner. Beginnt oberhalb 300°, unter theilweiser Zersetzung, zu schmelzen. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Oxychinolin. In Lösungsmitteln schwerer löslich als Chininsäure. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren mit tiefgelber Farbe; schwer löslich in organischen Säuren. Alle Salze sind gelb. — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Feine, hellstrohgelbe Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Mattgelbe Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Xanthochinsaures Ammoniak giebt mit Kupferacetat eine zeisiggelbe, flockige Fällung, die bei gelindem Erwärmen in ein tief dunkelgrünes Krystallpulver übergeht, das in Wasser kaum löslich ist. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Weifsflockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen hellgelb wird.

$C_{10}H_7NO_3.HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Reichlich löslich in warmer, verdünnter Salzsäure, kaum löslich in kalter, conc. Säure. Leicht löslich in wenig Wasser; durch viel Wasser tritt Spaltung in HCl und Xanthochinsäure ein. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbbraune, breite Nadeln, dem Mussivgold ähnlich. — $(C_{10}H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen der Säure mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in goldgelben Prismen ab.

Methyläthersäure (Chininsäure) $C_{11}H_9NO_3 = CH_3O.C_9H_5N.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin oder Conchinin mit Chromsäure (SKRAUP, *M.* 2, 589). — *Darstellung.* Man lässt, innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden, eine wässrige Lösung von 20 Thln. CrO_3 in eine kochende Lösung von 10 Thln. Chininsulfat, 30 Thln. H_2SO_4 und 200—250 Thln. H_2O einfliefsen, kocht dann $^1/_2$—1 Stunden lang, reducirt die freie Chromsäure durch Alkohol und giefst die Flüssigkeit in eine Lösung von 80—90 g KHO in $^1/_2$ l Wasser. Man kocht, filtrirt das Chromoxyd ab, concentrirt das mit H_2SO_4 nahezu neutralisirte Filtrat und versetzt die vom Kaliumsulfat abgegossene Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit 2—3 g conc. Salzsäure versetzt. Die gefällte Säure krystallisirt man aus verdünnter Salzsäure um. — Blass gelbliche, lange, dünne Prismen. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung; sublimirt unter starker Zersetzung. Schwer löslich in kaltem und in heifsem Wasser, spurenweise löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Die conc. alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die verdünnte Lösung eine violette Fluorescenz. Auf Zusatz von viel Wasser oder einiger Tropfen Schwefelsäure verschwindet die Fluorescenz. Leicht löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe, viel schwerer in Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos. Wird von Chromsäurelösung, beim Kochen, angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Pyridintricarbonsäure. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° in Methylchlorid und Xanthochinsäure. — $Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Kalksalz, ist aber in kaltem Wasser bedeutend löslicher. — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat als lichtgrüner, flockiger Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen sich sofort in ein grauviolettes Krystallpulver umwandelt. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulvriger Niederschlag.

$C_{11}H_9NO_3.HCl + 2H_2O$. Trikline, gelbe Tafeln. Unzersetzt löslich in wenig Wasser; durch viel Wasser wird alle Salzsäure entzogen. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Lange, gelbe Nadeln und Prismen. Bei Gegenwart von viel Salzsäure scheidet sich das Doppelsalz in wasserfreien, orangerothen Prismen ab.

4. Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure) $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Hundeharn bei Fütterung mit Fett oder mit Fett und wenig Fleisch (LIEBIG, *A.* 86, 125; 108, 354). Bei möglichst ausschliefslicher Fleischnahrung entsteht mehr Kynurensäure (KRETSCHY, *M.* 2, 58). — *Darstellung.* Der frisch gelassene Harn wird sofort filtrirt,

mit HCl angesäuert und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Man löst die freie Säure wiederholt in verdünntem Ammoniak und fällt mit Essigsäure (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 164, 155). — Der mit HCl angesäuerte Harn wird sofort mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt (HOFMEISTER, *M.* 5, 70). — Silberglänzende Nadeln (rhombische Prismen?). Verliert bei 140—145° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 257—258° (KRETSCHY). Fast unlöslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. Wasser lösen bei 99,6° 0,9 Thle. (K.). Löslich in heifsem Alkohol und auch etwas in Aether. Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2 und Kynurin (Oxychinolin). Mit Bromwasser tritt Spaltung in CO_2 und Tetrabromkynurin ein. Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome werden CO_2 und Chinolin gebildet. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein unbeständiges Acetylderivat (?). Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ erhält man eine chlorhaltige Säure (K.).

Salze: KRETSCHY. — $NH_4.C_{10}H_6NO_3$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln; in heifsem Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Schüppchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Hält $3H_2O$ (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Dicker, weifser Niederschlag; fast unlöslich in Wasser.

$C_{10}H_7NO_3.HCl$. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt (BRIEGER, *H.* 4, 92).

5. β-Oxycinchoninsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Cinchoninsäure mit 3—4 Thln. KOH (KOENIGS, *B*, 12, 99). — Seideglänzende Nadeln. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in gelblichen Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem, leichter in kochendem Alkohol oder Eisessig. Liefert mit PCl_5 das Chlorid der Chlorcinchoninsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° eine Base. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Flockiger Niederschlag.

2. Akridinsäure (Chinolindicarbonsäure) $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Akridin mit $KMnO_4$ (GRAEBE, CARO, *B.* 13, 100). — *Darstellung.* Man löst 10 g salzsaures Akridin in möglichst wenig heifsem Wasser, übersättigt schwach mit Natronlauge und lässt in die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung sehr langsam eine Lösung von 60 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser zufliefsen, so dass nie überschüssiges Kaliumpermanganat vorhanden ist. Dann wird filtrirt und mit HCl gefällt. — Feine Nadeln; wandelt sich beim Erwärmen mit wenig Wasser in Tafeln um, die nur $1H_2O$ enthalten. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Zerfällt bei 120—130° in CO_2 und β-Chinolincarbonsäure. Liefert beim Glühen mit Kalk CO_2, Chinolin und etwas Indol. — Zweibasische Säure; verbindet sich nicht mit Säuren.

CCXLV. Basen $C_nH_{2n-13}N$.

1. Basen $C_{12}H_{11}N$. 1. **Diphenylamin** s. S. 889.
2. **Amidodiphenyl** s. S. 1231.

2. Basen $C_{13}H_{13}N$.
1. **Base** $C_{13}H_{11}.NH_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den hochsiedenden Nebenprodukten von der Fabrikation des Anilins (JACKSON, *B.* 8, 968). — *Darstellung.* Die bei 280—320° siedenden Antheile des Rohanilins werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch Naphtylaminsulfat und ein Oel ausfallen. Das Oel löst man in Alkohol, verdunstet die Lösung und versetzt den Rückstand mit starker Salpetersäure: es scheidet sich das Nitrat der Base ab. — Bleibt beim Verdunsten der Lösungen ölig zurück, erstarrt aber nach einiger Zeit zu grofsen Prismen. Schmelzp.: 46,5—47,5° (JACKSON, *B.* 10, 961). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die Isonitrilreaktion und ist daher eine primäre Base. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Flache Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Fächerartige Gruppen, von halbcentimeterlangen, hellgelben Nadeln. Etwas löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{13}N.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{12}N(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 114,2°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (JACKSON).

2. **Methyldiphenylamin** s. S. 891.
3. **Phenyltolylamin** s. S. 929, 938.

4. **Benzylanilin** s. S. 947.
5. **Benzhydrylamin** s. S. 1241.
6. **Amidophenyltolyl** s. S. 1241.

3. Basen $C_{14}H_{15}N$. 1. **Aethyldiphenylamin** s. S. 892.
2. **Ditolylamin** s. S. 929, 934, 939.
3. **Dibenzylamin** s. S. 948.
4. **Phenylxylidin** s. S. 954.

4. Basen $C_{15}H_{17}N$. 1. **Methylditolylamin** s. S. 939.
2. **Tolylxylidin** s. S. 954.

5. Basen $C_{16}H_{19}N$. **Aethylditolylamin** s. S. 939.
2. **Aethyldibenzylamin** s. S. 949.
3. **Dixylylamin** s. S. 954.
4. **Ditolylmethylamin** s. S. 954.
5. **Diphenyläthylamin** s. S. 955.
Dianisamin $C_{16}H_{19}NO_2$ s. S. 1397.

6. Basen $C_{17}H_{21}N$. 1. **Isoamyldiphenylamin** s. S. 892.
2. **Oenanthylidennaphtylamin** s. S. 1217.

7. Isomylditolylamin $C_{19}H_{25}N$. s. S. 939.

8. Dicumylamin $C_{20}H_{27}N$ s. S. 957.

CCXLVI. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

1. Basen $C_{12}H_9N$.

1. **Akridin**

CH N
CH C CH
CH C CH
C C
CH₂ CH
CH

Vorkommen. Im Rohanthracen (GRAEBE, CARO, *A.* 158, 265). — *Darstellung.* Die bei 300—360° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt. Der Niederschlag wird aus heißem Wasser umkrystallisirt, das Salz mit NH_3 zerlegt und das freie Akridin in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst. Man fällt die Lösung mit conc. Salzsäure und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. — Blättchen oder breite Nadeln; rhombische Säulen (aus kaltem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in Nadeln. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen zeigen im reflektirten Lichte eine blaue Färbung. Der Staub und die Dämpfe reizen heftig zum Nießen. Sehr beständig. Wird von Chamäleonlösung zu Akridinsäure oxydirt. CrO_3 und Eisessig wirken äußerst schwierig ein; mit $KMnO_4$ und Eisessig entstehen Nadeln $C_{12}H_7NO$ (?), die sich weder in verdünnten Säuren, noch Alkalien lösen und von Zinkstaub in Akridin zurück verwandelt werden (GRÄBE, CARO, *B.* 13, 103). Salpetersäure wirkt nitrirend auf Akridin, mit Natriumamalgam entsteht Hydroakridin. Akridin wird von Kali oder conc. Salzsäure bei 280° nicht angegriffen. Es destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk oder Zinkstaub. — Schwache Base; die Salze sind gelb. Sie verlieren beim Kochen mit Wasser Säure. — $C_{12}H_9N.HCl + H_2O$. Säulen; leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_9N.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $(C_{12}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser. — $C_{12}H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, krystallinische Fällung; unlöslich in Wasser. — $C_{12}H_9N.HJ.J$. Braunrother, krystallinischer Niederschlag; leicht löslich in kochendem Alkohol und daraus in braunrothen Tafeln krystallisirend. — $C_{12}H_9N.HJ.J_2$ (?). — $C_{12}H_9N.H_2CrO_4$. Gelber Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem und daraus in orangegelben Nadeln krystallisirend.

Jodäthylat. Beim Kochen von Akridin mit C_2H_5J entstehen die Verbindungen $(C_{12}H_9N)_2.C_2H_5J$ und $C_{12}H_9N.C_2H_5J$. Die erstere ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in ziemlich grofsen, röthlichgelben Nadeln. Die andere Verbindung bildet keine rothe Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Sie geht nach und nach in die erstere Verbindung über. — Bei häufigem Umkrystallisiren scheiden beide Jodäthylate wieder Akridin ab (GRÄBE, CARO).

Nitroakridine $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{12}H_8(NO_2)N$. 1. *α*-Nitroakridin. *Darstellung.* Man erwärmt Akridin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), fällt aus der Lösung, durch Wasser, Dinitroakridin und dann durch NH_3 *α*- und *β*-Nitroakridin. Die beiden Mononitroderivate werden durch Alkohol getrennt (GRÄBE, CARO, *A.* 158, 275). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 214°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in $CHCl_3$. — Die Salze sind gelb, zeigen aber in wässriger Lösung keine blaue Fluorescenz.

2. *β*-Nitroakridin. *Darstellung.* Siehe *α*-Nitroakridin. — Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Verbindet sich mit Säuren.

Dinitroakridin $C_{12}H_7N_3O_4 = C_{12}H_7(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe *α*-Nitroakridin. — Röthlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlicher in siedendem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Hydroakridin $C_{24}H_{20}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Akridinlösung mit Natriumamalgam (GRÄBE, CARO). — *Darstellung.* Man destillirt den meisten Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, entfernt beigemengtes Akridin durch Zusatz von Säure und krystallisirt das Hydroakridin aus Alkohol um. — Farblose Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Sublimirt unzersetzt in Säulen. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Wasserstoff und Akridin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren; löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird von Chromsäuregemisch sofort zu Akridin oxydirt.

Unlösliches Hydroakridin $C_{12}H_{11}N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden alkoholischen Lösung von Hydroakridin mit Natriumamalgam (G., C.). — Farblos; unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Sublimiren in Akridin und Hydroakridin $.C_{24}H_{20}N_2$. Löst sich in kochendem Nitrobenzol und in warmem Vitriolöl, dabei aber stets in Akridin übergehend.

2. **Carbazol** s. S. 1234.

2. Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$ s. S. 2024.

3. Base $C_{16}H_{17}NO$ s. S. 1398.

CCXLVII. Basen $C_nH_{2n-17}N$.

1. Basen $C_{13}H_9N = C_{10}H_6\langle{}^{CH=CH}_{N=CH}$. 1. *α*-Naphtochinolin. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 14 g *α*-Nitronaphtalin, 30 g *α*-Naphtalidinsulfat, 80 g Glycerin und 30 g H_2SO_4. Man giefst die Flüssigkeit ab, überschichtet sie mit Aether und fügt Natronlauge hinzu, bis zur alkalischen Reaktion. Man verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in verd. Schwefelsäure auf und behandelt die saure Lösung mit Natron und Aether. Die freie, über KOH entwässerte, Base wird destillirt, das Destillat, in 8—10 Vol. Alkohol gelöst, mit (1 Mol.) H_2SO_4 gefällt, das Sulfat durch NH_3 zerlegt und die freie Base destillirt (SKRAUP, *M.* 2, 165). — Krystalle (aus Aether); bleibt leicht lange flüssig. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 251° bei 747 mm. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.H_2SO_4$. Gelbliche Prismen; äufserst löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Mikroskopische Nadeln.

2. *β*-Naphtochinolin. *Bildung.* Aus *β*-Naphtalidin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 15, 896). — Schmelzp.: 90°. Liefert mit $KMnO_4$ eine Säure $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$, die von Eisenvitriol rothgelb gefärbt wird und bei 206° unter Entwickelung von CO_2 schmilzt.

Benzenylamidophenol $C_{13}H_9NO$ s. S. 1098.

Benzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NS$ s. S. 1188.

2. Basen $C_{14}H_{11}N$. 1. **Anthramin** $C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidoanthrachinon (aus Anthrachinonsulfonsäure) mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Beim Erhitzen von Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ (S. 1315) mit Alkohol und NH_3 auf 170° oder mit 3 Thln. Acetamid auf 280° (LIEBERMANN, *A.* 212, 57). — *Darstellung.* Man erhitzt Anthrol mit wässerigem Ammoniak (von 25 %) auf 200° (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 852). — Feine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—237° (L.); 238° (R.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkohol fluorescirt grün. Die essigsaure Lösung färbt sich mit einer Spur rauchender Salpetersäure roth. Liefert mit Arsensäure eine königsblaue Schmelze. Unlöslich in Alkalien. Wird von Natriumamalgam zu Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$ reducirt. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Die Lösung fluorescirt nicht. Wasser scheidet aus dem Salz freies Anthramin ab. — Das Sulfat ist schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Acetylanthramin $C_{16}H_{13}NO = C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthramin mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 240°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Liefert beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig Acetylamidoanthrachinon.

Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$. *Bildung.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Anthramin mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung des Natrons durch verd. Essigsäure (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 853). — Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt unter Weichwerden unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhält sich gegen Arsensäure wie Anthramin. Liefert mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Färbt sich an der Luft sehr bald fleischfarben oder gelblich. — $C_{14}H_{13}N.HCl$. Schwer lösliche, glänzende Nadeln.

2. **Amidophenanthren** s. S. 1268.
3. **Benzoïnimid** s. S. 1683.
Tolenylamidothiophenol $C_{14}H_{11}NS$ s. S. 1188.
Benzenylamidothiokresol $C_{14}H_{11}NS$ s. S. 1189.

CCXLVIII. Basen $C_nH_{2n-19}N$.

1. **Phenylchinolin** $C_{15}H_{11}N$ =

```
          CH      CH
             /  C  \
C6H5.C/      |      \CH
      |      |      |
    CH\      |      /CH
          \  C  /
          CH      N
```

Bildung. Beim Erhitzen von p-Amidodiphenyl $NH_2.C_6H_4.C_6H_5$ mit Glycerin, Vitriolöl und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 562). — *Darstellung.* Wie bei Chinolin (S. 2006). — Rosettenförmig vereinigte rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 108—110°. Unzersetzt destillirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das salzsaure Salz ist ein Harz. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich aus heifsem Wasser als orangegelbes Krystallpulver ab.

2. Basen $C_{16}H_{13}N$. 1. **Phenylnaphtylamine** s. S. 1211, 1212.
2. **Flavolin** s. Flavanilin.

3. Tolylnaphtylamin, Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N$ s. S. 1212.

4. Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N$ s. S. 1212.

5. Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$ s. S. 1920.

Basen $C_nH_{2n-21}N$.

1. Basen $C_{16}H_{11}N$. 1. **Amidopyren** s. S. 1280.
2. **Phenylnaphtylcarbazol** s. S. 1276.

2. Triphenylamin $C_{18}H_{15}N$ s. S. 892.
3. Amidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N$ s. S. 1282.
4. Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N$ s. S. 949.
5. Basen $C_{24}H_{27}N$. 1. **Tritolylmethylamin** s. S. 954.
2. **Triphenyläthylamin** s. S. 955.
7. Tricumylamin $C_{30}H_{39}N$ s. S. 957.
6. Cholesterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N$ s. S. 1211.

CCXLIX. Basen $C_nH_{2n-23}N$.

1. Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N = C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_2\langle{CH:CH \atop N—CH}$. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Alizarinblau und 10 Thln. Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 201, 344). — Farblose Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 170°; Siedep.: 446°. Dampfdichte bei 530° = 8,18 (ber. = 7,93). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; die Lösungen besitzen eine intensiv blaue Fluorescenz. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinon oxydirt. — Kräftige Base. Die Salze sind gelb; ihre verdünnten alkoholischen Lösungen fluoresciren intensiv grün. — $C_{17}H_{11}N.HCl$. Kleine gelbe Säulen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und sehr wenig in Alkohol. — $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{11}N.HJ$. Dunkelgelbe Nadeln. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $C_{17}H_{11}N.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln; kaum löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Jodäthylat $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$. *Darstellung.* Aus Anthrachinolin und Jodäthyl bei 100° (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün. Wird von Kali nicht angegriffen. Mit Silberoxyd entsteht die freie Base; diese bildet gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Anthrachinolinchinon $C_{17}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2\langle{CH:CH \atop N:CH}$. *Darstellung.* Durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinolin mit Eisessig und 2—3 Thln. CrO_3 (GRAEBE). Die Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol; unlöslich in Alkalien. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthrachinolin. Schwache Base. — $C_{17}H_9NO_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser; wird beim Waschen mit Wasser nach und nach zerlegt. — $(C_{17}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{17}H_9NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Alkohol und Benzol.

2. Diphenylmethylenanilin $C_{19}H_{15}N$ s. S. 1676.
3. Diphenylmethylentoluidin $C_{20}H_{17}N$ s. S. 1676.

CCL. Basen $C_nH_{2n-25}N$.

1. Base $C_{19}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 230—250° (BERNTHSEN, *A.* 192, 19). $2C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.CN = C_{19}H_{13}N.HCl + NH_4Cl + NH_3$. — Dicke Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Benzol, mäßig leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen und auch nicht bei der Destillation über Natronkalk. Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig ist ohne Wirkung. — $C_{19}H_{13}N.HCl$. Rothe, nadelförmige Prismen. Schmilzt über 220°. Fast unlöslich in reinem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, salzsäurehaltigem. Diese Lösung fluorescirt dunkelgrün.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{13}N.C_6H_6$. Die aus Benzollösungen der Base anschließenden Prismen der Base halten 1 Mol. Benzol. Diese Krystalle trüben sich rasch an der Luft und werden undurchsichtig und zerreibbar.

2. Dinaphtylamine $C_{20}H_{15}N$ s. S. 1212, 1213.

Basen $C_nH_{2n-29}N$.

Diphenylmethylennaphtylamin $C_{23}H_{17}N$ s. S. 1217.
Acetophenin $C_{24}H_{19}N$ s. S. 1668.
Dibenzylhydrylamin $C_{26}H_{23}N$ s. S. 1241.

Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Hydrazine s. S. 172.
1. **Aethylendiamin** $C_2H_8N_2$ s. S. 398.
2. **Propylendiamin** $C_3H_{10}N_2$ s. S. 398.
   Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ s. S. 539.
3. **Butylendiamin** $C_4H_{12}N_2$ s. S. 398.

Basen $C_nH_{2n+2}N_2$.

Amidine s. S. 225.
Dimethylendiamin $C_2H_6N_2$ s. S. 398.
Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2$ s. S. 398.
Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2$ s. S. 1967.
Triacetondiamin $C_9H_{20}N_2O$ s. S. 246.

Basen $C_nH_{2n}N_2$.

1. **Amidoisovaleronitril** $C_5H_{10}N_2$ s. S. 234.
   Verbindung $C_5H_4Br_6N_2$ s. S. 1365.
2. **Basen** $C_6H_{12}N_2$. 1. **Hydracetamid** s. S. 230. — 2. **Triäthylendiamin** s. S. 398.
3. **Nitrilodiacetonamin** $C_7H_{14}N_2O$ s. S. 244.
4. **Amidocaprylnitril** $C_8H_{16}N_2$ s. S. 300.
   Base $C_8H_{15}ClN_2$ s. S. 219.
5. **Acetonin** $C_9H_{18}N_2$ s. S. 247.
6. **Base** $C_{10}H_{19}ClN_2$. *Bildung.* Aus Diäthylformamid und PCl_5 (WALLACH, *B.* **14**, 751).
7. **Base** $C_{13}H_{26}N_2$ s. S. 1965.
   Oxallyldipiperidin $C_{13}H_{26}N_2O$ s. S. 1966.

Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Glyoxalin $C_3H_4N_2$ s. S. 481.
Oxalmethylin $C_4H_6N_2$. s. S. 475.
Oxaläthylin $C_5H_8N_2$ s. S. 476.
Oxalpropylin $C_6H_{10}N_2$ s. S. 477.
Oxalamylin $C_8H_{14}N_2$ s. S. 477.
Base $C_9H_{16}N_2$ s. S. 223.

CCLI. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Die Diamine $C_nH_{2n-8}(NH_2)_2$ entstehen: 1) durch Reduktion der Dinitroderivate $C_nH_{2n-8}(NO_2)_2$ oder der Nitrobasen $C_nH_{2n-8}(NO_2).NH_2$ mit Essigsäure und Eisen oder mit Zinnchlorür; 2) beim Glühen der Diamidosäuren $C_nH_{2n-10}(NH_2)_2O_2$ mit Baryt.

Diese Diamine sind fest, meist unzersetzt flüchtig und in Wasser viel leichter löslich als das Anilin und seine Homologen. Sie verbinden sich natürlich mit 2 Mol. einer einbasischen Säure. Der Wasserstoff im Kern kann durch Haloïde und die Nitrogruppe, jener der Amidogruppen durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Die Substitutionsprodukte der Diamine (mit Cl, Br, NO_2 im Kern) lösen sich schwerer in Wasser als die Stammsubstanzen und sind schwächere Basen. Chlor- und Nitrophenylendiamin verbinden sich nur mit 1 Mol. Salzsäure. Der Wasserstoff im Kern kann auch durch den Sulfonrest SO_3H vertreten werden. Man erhält dann Sulfonsäuren, welche bis jetzt meist nicht durch direkte Vereinigung von Diaminen mit Schwefelsäure dargestellt worden sind, sondern durch Reduktion von Dinitrosulfonsäuren der Carbüre C_nH_{2n-6}.

Die Vertretung des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch Alkoholradikale erfolgt wie bei den übrigen Basen, d. h. es lassen sich alle 4 At. Wasserstoff vertreten. Es resultiren flüchtige Basen (z. B. Tetramethyl-p-Phenylendiamin), welche sich direkt mit 1 und 2 Mol. Jodür (Jodmethyl) verbinden und in Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen übergehen.

Die Substitution des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch Säureradikale wird wie bei den einsäurigen Basen ausgeführt, d. h. durch Behandeln der Diamine mit Säurechloriden oder Anhydriden, oder durch bloſses Kochen mit Säuren. Es existiren aber nur Säurederivate der m- und p-Diamine. Die o-Diamine liefern beim Behandeln mit Säuren sofort Anhydride der Säurederivate, d. h. Amidine (s. d.).

Auch gegen Aldehyde verhalten sich die Diamine wie die übrigen organischen Basen, d. h. sie liefern, unter Wasseraustritt, stickstoffhaltige Derivate. Während aber aus p- und m-Diaminen Körper von kaum basischer Natur entstehen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Componenten — Aldehyd und Diamin — zerlegt werden, liefern o-Diamine kräftige Basen (s. Aldehydine. Unterscheidende Reaktion der o-Diamine von den p- und m-Diaminen S. 2054).

Salpetrige Säure bewirkt die Substitution der Amidwasserstoffatome durch Stickstoff. Bei den o-Diaminen tritt 1 Atom N an die Stelle von H_3 in einem Molekül Diamin, während bei den m-Diaminen die Substitution in 2 Mol. Base erfolgt (Ladenburg, *B.* 9, 219). $o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_6H_4N_2(N)H + 2H_2O$. — $2(m\text{-})C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$.

p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ unterscheidet sich von seinen Isomeren dadurch sehr auffallend, dass es beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure in Chinon $C_6H_4O_2$ übergeht. (Ein gleiches Verhalten zeigt das homologe m-Mesitylendiamin, welches nicht der p-Reihe angehört).

Eine Reihe isomerer Basen $C_nH_{2n-4}N_2$, Ketine, entsteht bei der Reduktion der Nitrosoketone $C_nH_{2n-1}(NO)O$ mit Zinn und Salzsäure. $2C_3H_5(NO)O + 6H = C_6H_8N_2 + 4H_2O$. Die Ketine sind, das Anfangsglied $C_6H_8N_2$ ausgenommen, unzersetzt flüchtig. Es sind zweisäurige Basen und nur das Dipropylketin $C_{12}H_{20}N_2$ verhält sich wie eine einsäurige Base.

Isomer mit den Diaminen $C_nH_{2n-4}N_2$ sind die Hydrazinbasen S. 994.

1. Basen $C_6H_8N_2$.

1. **o-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Glühen der beiden o-Diamidobenzoësäuren mit Baryt (Griess, *J. pr.* [2] 3, 143; Salkowski, *A.* 173, 58). Bei der Reduktion von o-Nitranilin (Zincke, Sintenis, *B.* 6, 123), von p-Brom-o-Nitranilin (Meyer, Wurster, *A.* 171, 63; Hübner, *A.* 209, 360) oder von o-Dinitrobenzol (Rinne, Zincke, *B.* 7, 1374). — Blättchen (aus Wasser), quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 102—103° (Hübner). Siedep.: 252° (Gr.). Leicht löslich in heiſsem Wasser, schwer in kaltem; sehr leicht in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Eine nicht zu verdünnte salzsaure Lösung der Base giebt mit einer conc. Eisenchloridlösung rubinrothe Nadeln $C_{24}H_{18}N_6O.2HCl + 5H_2O$ (Rudolph, *B.* 12, 2212).

Salze: Hübner. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Braunrothe Nädelchen. — $C_6H_8N_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heiſsem. — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$.

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Chlor-o-Dinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ (Schmelzp.: 39°) mit

Zinn und Salzsäure (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 773). — Kleine, rautenförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Reducirt Silberlösung in der Hitze. Giebt, in salzsaurer Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und einen amorphen, dunkelbraunrothen Niederschlag. Wird nur sehr langsam von Natriumamalgam angegriffen.

Dichlorphenylendiamin $C_6H_6Cl_2N_2 = C_6H_2Cl_2(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 100°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 7, 1604). — Nadeln. Schmelzp.: 60,5°.

Bromphenylendiamin $C_6H_7BrN_2 = C_6H_3Br(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Bromanilin (HÜBNER, *A.* 209, 359) oder von o-Nitro-m-Bromanilin (WURSTER, *B.* 6, 1544) mit Zinn und Salzsäure. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$ (REMMERS, *B.* 7, 347). Wird von Natriumamalgam in o-Phenylendiamin übergeführt.

Salze: HÜBNER. — $C_6H_7BrN_2.HCl$. Nadeln, äußerst löslich in Wasser, schwer in conc. Salzsäure. — $C_6H_7BrN_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol.

o-Amidophenylurethan $C_9H_{12}N_2O_2 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrocarbanilsäureester $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Lange asbestähnliche Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Zerfällt beim Erhitzen in Alkohol und o-Phenylenharnstoff. Das salzsaure Salz giebt mit Kaliumnitrit (in wässrigen Lösungen) einen krystallinischen Niederschlag $C_9H_9N_3O_2$, der bei 73° schmilzt. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Große Tafeln; in Wasser ungemein löslich.

o-Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidophenylurethan. $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2 = C_2H_5.OH + C_6H_4.N_2H_2.CO$ (RUDOLPH, *B.* 12, 1296). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 305° unter Braunfärbung. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren.

Eine isomere Verbindung $OH.C_6H_4.NH(CN)$ (?) entsteht beim Entschwefeln von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ (S. 1028, 1029.)

Di-p-Toluylphenylendiamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_8H_7O)_2$. *Bildung.* Entsteht neben Tolenylphenylamidin $C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4.CH_3$, bei der Einwirkung von p-Toluylchlorid $C_8H_7O.Cl$ auf o-Phenylendiamin, in Gegenwart von Benzol (BRÜCKNER, *A.* 205, 114; HÜBNER, *A.* 210, 330). Man löst das Gemenge in Eisessig und fügt Wasser hinzu, wodurch nur das Toluidid gefällt wird. — Derbe Nadeln. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° in p-Toluylsäure und Tolenylphenylenamidin.

o-Phenylendiamin und Jodcyan. **Base** $C_{13}H_{12}N_4 = \left(C_6H_4\langle{NH \atop NH}\right)_2.C$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von o-Phenylendiamin mit Jodcyan. $2C_6H_4(NH_2)_2 + CNJ = (C_6H_4.N_2H_2)_2C + NH_4J$ (HÜBNER, FRERICHS, *B.* 9, 778). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Sehr löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Violette Blättchen. — $C_{13}H_{12}N_4.HCl + 2^1/_2H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln; viel schwerer löslich als das zweifach saure Salz. — $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_4.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, dunkelblaue Oktaëder.

Benzoylderivat $C_{20}H_{16}N_4O = C_{13}H_{11}N_4(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf 150° (H., F.). — Kleine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{13}H_8N_6O_3 = O\langle{N.C_6H_4.N(NO) \atop N.C_6H_4.N(NO)}\rangle C$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die, mit Wasser angerührte, Base $C_{13}H_{12}N_4$ und Kochen des Gemisches (HÜBNER, *B.* 10, 1716). — Mikroskopische, rothe Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

Azoderivate des o-Phenylendiamins. 1. **Base** $C_{12}H_{10}N_4 = {N.C_6H_4.NH \atop N.C_6H_4.NH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Eisenchloridlösung (GRIESS, *J. pr.* [2] 3, 143; SALKOWSKI, *A.* 173, 60). — Das salzsaure Salz bildet rubinrothe Nadeln.

2. **Amidoazophenylen** $C_6H_5N_3 = C_6H_4\langle{NH \atop N}\rangle N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem o-Phenylendiamin mit verd. Kaliumnitritlösung. $C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_6H_5N_3 + 2H_2O$ (LADENBURG, *B.* 9, 222). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 98,5°.

o-**Phenylendiaminsulfonsäure** $C_6H_8N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O = C_6H_3(NH_2)_2(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Essigsäure (SACHSE, *A.* 188, 148). — Lange, rhombische Säulen. 100 g wässriger Löung halten bei 10° 1,04 g trockne Säure. Leicht löslich in heifsem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Reagirt stark sauer, giebt aber mit Basen schlecht charakterisirte Verbindungen. Vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit salpetriger Säure und Bromwasserstoff in (v-)o-Dibrombenzolsulfonsäure über. — $C_6H_7N_2(SO_3H).HCl$. Röthliche Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.HCl.SnCl_2$. *Bildung.* Aus o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure. — Kleine Nadeln. — $C_6H_8N_2SO_3.HBr$. — $(C_6H_8N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen.

Eine wahrscheinlich mit obiger Säure isomere o-Diamidobenzolsulfonsäure entsteht beim Erwärmen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit $7^1/_2$ Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° oder aus Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus o-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) mit Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 96). — Sehr kleine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braune, derbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Hellbraune, dünne, vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich.

2. m-**Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin mit Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1861, 512; 1863, 422) oder besser mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Bei der Reduktion von (a-)Brom-m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 792). Beim Glühen von (s-)m-Diamidobenzoësäure mit Baryt (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 214). Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, *B.* 7, 149). — *Darstellung.* Man reducirt m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure, fällt das Zinn mit H_2S aus, übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Man reinigt die Base durch fraktionnirtes Destilliren (ZINCKE, SINTENIS). Man reibt das trockne salzsaure Salz mit Baryt zusammen und glüht das Gemenge in Verbrennungsröhren (WURSTER). — Scheidet sich aus den Lösungen meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit oder sofort, wenn man das ölige Phenylendiamin mit einem Krystall der Base berührt. Schmelzp.: 63° (HOFMANN). Siedep.: 276—277° (i. D.) (Z., S.), 287° (HOFMANN). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Entwickelt mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Feine Nadeln (H.). — $C_6H_8N_2.2HCl + 2SnCl_2$ (bei 100°). *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Krystalle. — $C_6H_8N_2.2HCl.SnCl_4$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS). — Gelbliche Prismen. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (W.). — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$ (H.).

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Ligroïn.

Dibromphenylendiamin $C_6H_6Br_2N_2 = C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von m-Phenylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Dunkelbrauner Niederschlag. Lässt sich aus Weingeist umkrystallisiren. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, wenig oder gar nicht in Aether.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Man trägt eine Lösung von Diacetylphenylendiamin in Eisessig in rauchende Salpetersäure ein und zerlegt das gebildete Mononitroderivat durch conc. Natronlauge, in der Kälte (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). — Gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 161°. Löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Natron in NH_3 und Nitro-o-Amidophenol.

Chlornitrophenylendiamin $C_6H_6ClN_3O_2 = C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2)_2.(NH_2 : NO_2 : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Trichlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). — Rothe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 192—194°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigsäure (von 50%) oder Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)_2.(NH_2 : NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Tribrombenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 170—180° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Orangerothe, goldglänzende Nadeln. Erweicht und zersetzt sich bei 163°. Giebt mit Aethylnitrit p-Bromnitrobenzol.

Methylphenylendiamin. Durch abwechselndes Behandeln von m-Phenylendiamin

mit Jodmethyl und Silberoxyd wird schliefslich das in leicht löslichen Blättchen krystallisirende Hexamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$ erhalten. Als Zwischenprodukt bildet sich Tetramethylphenylendiamin $C_6H_4N_2(CH_3)_4$, das mit Jodmethyl zunächst das schwer lösliche Pentamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_5J$ liefert. Letzteres verbindet sich mit HJ zu $C_6H_4N_2(CH_3)_5.HJ_2$ (HOFMANN, *J.* 1863, 422).

Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin $C_9H_{10}N_6O_7 = C_6H(NO_2)_3N_2(CH_3)_3(NO)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Salpetersäure (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1815). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 132°.

Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) m-Phenylendiamin mit (1 Thl.) Salzsäure und (2 Mol.) Holzgeist auf 180—190° (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 256° (cor.). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl + 2H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle.

Dibromtetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}Br_2N_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Brom (WURSTER, MORLEY). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. — $C_{10}H_{14}Br_2N_2.HCl$.

Pentamethylphenylendiaminjodür $C_{11}H_{19}N_2J + H_2O = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Aus Tetramethylphenylendiamin und Jodmethyl (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt und zerfällt in seine Componenten bei 192°. Das Jodür verbindet sich direkt mit Säuren.

Dinitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (NH : NO$_2$: NO$_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Schmelzpunkt: 172°.

Chlornitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}ClN_3O_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$ (NH : Cl : NO$_2$ = 1:3:6). *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und (a-)Chlor-o-Dinitrobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1158). — Carminrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Fast unlöslich in Wasser.

β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit β-Naphtol auf 200° (RUHEMANN, *B.* 14, 2655). — Violette, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von m-Phenylendiamin mit Eisessig (BARBAGLIA, *B.* 7, 1257). — Kleine Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 191°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem und in Alkohol.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Man giefst eine eisessigsaure Lösung von Diacetylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (BARBAGLIA). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und besonders in Eisessig.

Phenylendiglycinäthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Phenylendiamin mit Chloressigester (J. ZIMMERMANN, *B.* 15, 518). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phenylenoxamid $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NH)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Oxaläther (KLUSEMANN, *B.* 7, 1263). — Amorph, unlöslich.

Phenylenoxaminsäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen vom m-Phenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung (KLUSEMANN). — Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr leicht löslich in Alkalien. — $Ag.C_8H_7N_2O_3$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Entwickelt bei 170° ein Gemenge von CO und CO_2.

Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4.(NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von m-Phenylendiamin in $CHCl_3$ mit $CO.Cl_2$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 14. 2177). — Amorphes Pulver. Beginnt bei 300° sich zu bräunen, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4.(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumcyanat und Phenylendiamin (WARDER, *B.* 8, 1180). — Krystalle. Schmilzt über 300°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser und noch weniger in Alkohol.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Man

reducirt Benzoyl-m-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Schwefelammonium (BELL, *B.* 7, 498). — Krystalle. Schmelzp.: 125°.

Nach HÜBNER (*A.* 208, 298) krystallisirt das auf diese Weise dargestellte Benzoylphenylendiamin aus Alkohol in rhombischen Prismen, die bei 260° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und gar nicht in $CHCl_3$.

Salze: BELL. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Dibenzoylphenylendiamin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem m-Phenylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2652). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylnitrophenylendiamin $C_{20}H_{15}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2.(NH:NO_2:NH = 1:2$ oder $4:3)$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer kalten, eisessigsauren Lösung von Dibenzoylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (RUHEMANN). — Gelbe, rosettenförmig vereinigte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Benzoylbenzenyltriamidobenzol.

m-**Amidobenzoylphenylendiamin** $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzoë-m-Nitranilid mit alkoholischem Schwefelammonium (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Carbo-m-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_4 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4C$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Carbo-m-Nitrotetraimidobenzol (aus m-Nitranilin und Jodcyan) (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Hellgelbes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit salpetriger Säure die Verbindung $[(OH.C_6H_4.N)_4N_2O(N.NO)_2]C$. — $C_{25}H_{28}N_4.4HCl$. Fast schwarze Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Phtalylphenylendiamine s. S. 1539.

m-Phenylendiamin und salpetrige Säure. Nach HOLLEMANN (*Z.* 1865, 557) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin ein dunkelvioletter Niederschlag $C_{12}H_{10}N_4O_3$, der sich wenig in Wasser und noch weniger in Alkohol oder Aether löst. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure giebt er Anilin. — Versetzt man die verdünnte Lösung eines Phenylendiaminsalzes mit Kaliumnitrit, so bildet sich ein brauner Niederschlag (Phenylenbraun). Derselbe besteht aus drei Körpern, von denen Triamidobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ (S. 974) das Hauptprodukt bildet.

Eine Lösung von m-Phenylendiamin in überschüssiger verd. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz äufserst geringer Mengen von salpetriger Säure (0,1 mm im Liter) gelb. (Aeufserst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; quantitative, colorimetrische Bestimmung dieser Säure) (GRIESS, *B.* 11, 625; TIEMANN, PREUSSE, *B.* 11, 628).

Phenylendiaminazobenzol (Chrysoïdin, Diamidoazobenzol) $C_{12}H_{12}N_4$. *Bildung.* m-Phenylendiamin verbindet sich mit Diazobenzolnitrat zu Diamidoazobenzolnitrat (s. S. 974).

Nithialin $C_{12}H_{16}N_4SO$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin (ARPPE, *A.* 96, 115). — Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Löslich in conc. Schwefelsäure und daraus durch Wasser unzersetzt fällbar. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Kalilauge.

Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = C_6H_3(NH_2)_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem m-Phenylendiamin mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170° oder aus m-Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus m-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) mit Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 104). — Dimorph; die α-Form bildet bräunliche, monokline Tafeln, die β-Form trikline Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Derbe Prismen (aus wässrigem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Braune, lange Prismen. In Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

Phenylendiamindisulfonsäure $C_6H_8N_2S_2O_6 + H_2O = C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche Quadratoktaëder. Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, m-Phenylendiamin. — $C_6H_6N_2O_6.Sn + H_2O$. Nadeln.

Diazoderivat $C_6H_2N_4S_2O_6 = C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right\rangle N_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit Alkohol angerührte Phenylendiamindisulfonsäure (LIMPRICHT). — Gelbliches Krystallpulver. Geht beim Kochen mit Wasser in Resorcindisulfonsäure über und beim Kochen mit absol. Alkohol, unter Druck, in Benzoldisulfonsäure.

Bromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_7BrN_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2Br.SO_3H + H_2O(NH_2 : Br : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tribromdinitrobenzolsulfonsäure ($NO_2 : Br : NO_2 : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6$) mit Zinnchlorür (BÄSSMANN, *A.* 191, 244). Hierbei entstehen zugleich Dibrom- und Tribromsulfonsäure. — *Darstellung.* Ein Theil der Monobromsäure scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab. Den Rest gewinnt man durch Ausfällen des Zinns mit H_2S, Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Waschen des Rückstandes mit Alkohol, welcher die Tribromsäure aufnimmt. Das von Alkohol nicht Gelöste nimmt man in Wasser auf und erhält dann zunächst Krystalle der Monobrom- und hierauf solche der Dibromsäure. — Nadeln. Krystallisirt, bei raschem Ausscheiden, wasserfrei; bei langsamer Krystallisation hält die Säure 1 H_2O. 100 g wässriger Lösung von 20° halten 0,4611 g wasserfreier Säure. Unlöslich in starkem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Auf Zusatz von Bromwasser entsteht Dibromphenylendiaminsulfonsäure und dann Bromanil $C_6Br_4O_2$. Geht beim Erhitzen mit Aethylnitrit in p-Brombenzolsulfonsäure über. — $Ba(C_6H_6BrN_2SO_3)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_6Br_2N_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6HBr_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* s. Bromphenylendiaminsulfonsäure (B.). — Aeufserst schwer lösliche, rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Tribromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5Br_3N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_6Br_3.SO_3H$. *Bildung.* Siehe die Monobromsäure (B.). — $Ba(C_6H_4Br_3N_2SO_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Braune Warzen.

3. **p-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871), von p-Nitranilin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), von Amidoazobenzol (MARTIUS, GRIESS, *Z.* 1866, 136) mit Zinn und Salzsäure. Beim Erhitzen von Dinitroazobenzol oder Hydrazoanilin (S. 982) mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (LERMONTOW, *B.* 5, 235). Bei der Destillation von p-Diamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 201). — *Darstellung.* Man behandelt Acet-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920). Die freie Base erhält man durch Destillation des mit wasserfreier Soda gemischten, trocknen, salzsauren Salzes (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Tafeln (aus Aether). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 140°; Siedep.: 267° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Wasser. Giebt beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Chinon. Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von p-Phenylendiamin entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Versetzt man salzsaures Phenylendiamin mit Chlorkalklösung so fällt Chinondichlordiimid $C_6H_4Cl_2N_2$ aus (KRAUSE, *B.* 12, 52).

Salze: HOFMANN. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Salzsäure. — $C_6H_8N_2.2HCl.2SnCl_2$. Nadeln (HÜBNER, *A.* 209, 366). — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blätter, in Wasser leicht löslich, leicht zersetzbar. — $C_6H_8N_2.2HBr$. — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$. Leicht lösliche Blättchen (NIETZKI, *B.* 11, 1098).

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = (NH_2)_2.C_6H_3Cl(NH_2 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Aus p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 188°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 8, 145). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. — $C_6H_7ClN_2.HCl$. Lange Nadeln.

Tetrachlorphenylendiamin $C_6H_4Cl_4N_2 = C_6Cl_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinondichlordiimid $C_6H_4(NCl)_2$ mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (KRAUSE, *B.* 12, 51). — Hellröthliche Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 218°. Fast unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), wenig löslich in kochender Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Wird von $SnCl_2$ nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu Chloranil $C_6Cl_4O_2$.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von (a-)m-Dinitranilin mit Schwefelammonium (GOTTLIEB, *A.* 85, 27). Beim Erhitzen von Acetnitrophenylendiamin $C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$ mit Natronlauge (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1533). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löslich in Aether, Wasser und Alkohol. Einsäurige Base.

Salze: GOTTLIEB. — $C_6H_7N_3O_2.HCl + H_2O$. Gelbbraune Nadeln oder Prismen. — $(C_6H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Prismen (HOFMANN, *A.* 115, 256). — $C_6H_7N_3O_2.HNO_3$. Blättchen. — $(C_6H_7N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Schuppen. — $(C_6H_7N_3O_2)_2.C_2H_2O_4$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_7N_3O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$. Hellbraungelbe, breite Prismen.

Nitrodiazophenylendiamin $C_6H_4N_4O_2 = C_6H_3(NO_2)\langle{NH \atop N}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mäfsig conc. Lösung von salpetersaurem Nitrophenylendiamin (HOFMANN, *A.* 115, 251). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 211°.

Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer, verbindet sich mit Basen. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure. — $K.C_6H_3N_4O_2$. Abgeplattete Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge. — $Ag.C_6H_3N_4O_2$. Amorpher Niederschlag. Verpufft bei gelindem Erhitzen.

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetdinitrophenylendiamin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1532). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Einsäurige Base. Löst sich in Natronlauge und zerfällt beim Kochen damit in NH_3 und Isodinitrohydrochinon. — $[C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2:NO_2:NH_2:Br = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromnitrobenzol ($Br:NO_2:Br_2 = 1:2:4:5$) (Schmelzp.: 93,5°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 156°. Wenig löslich in Alkohol. Wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Giebt mit Aethylnitrit p-Bromnitrobenzol.

Dimethylphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosodimethylaniln (SCHRAUBE, *B.* 8, 619) oder Nitrodimethylanilin (WEBER, *B.* 10, 762) mit Zinn und Salzsäure. — *Darstellung.* Man behandelt Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung, durch Einleiten von Salzsäuregas, das Zinndoppelsalz des Phenylendiamins vollständig nieder und trägt Letzteres in Natronlauge ein. Die abgeschiedene Base nimmt man in Benzol auf (WURSTER, *B.* 12, 523 u. 530). — Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 257° (i. D.) (WURSTER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 180° in CH_3Cl und p-Phenylendiamin. Liefert beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon (W.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Sehr zerfließliche Blättchen. — $C_8H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Würfel (aus Alkohol) (WEBER). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (SCHRAUBE). — Das salpetersaure und schwefelsaure Salz bilden in Wasser sehr leicht lösliche, dünne Blättchen.

Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin. 1. **Blauer Farbstoff** $C_{16}H_{18}N_4S.HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem Dimethylphenylendiamin mit Eisenchlorid (KOCH, *B.* 12, 593). $2C_8H_{12}N_2 + H_2S + 4O = C_{16}H_{18}N_4S + 4H_2O$. Der Farbstoff wird aus der Lösung durch $ZnCl_2$ niedergeschlagen. — Dunkelblaue Blättchen. Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ und mit $4H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung wird durch H_2S oder $Na_2S_2O_3$ entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die Färbung wieder her. Mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ entstehen gefärbte Niederschläge.

2. **Rother Farbstoff** $C_{16}H_{18}N_4S_4.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht aus Dimethylphenylendiamin, viel Schwefelwasserstoff und conc. Eisenchlorid (KOCH). $2C_8H_{12}N_2 + 4H_2S + O_7 = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7H_2O$. — Kleine, grüne, metallglänzende Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Alkalien entfärbt, Salzsäure stellt die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Quecksilberchlorid fällt ein Doppelsalz in dunkeln Nadeln.

3. **Rother Farbstoff** $C_8H_{11}BrN_2 = C_6H_4\left\langle{NH \atop N(CH_3)}\right\rangle CH_2.HBr$ (WURSTER, *B.* 12, 2072). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Eisessig mit einer eisessigsauren Lösung von ($1^1/_2$ At.) Brom (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1803). — Metallglänzende, grüne Krystallflimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Die Lösung wird durch SO_2 entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her. Beim Behandeln mit Alkalien, Essigsäureanhydrid oder Reduktionsmitteln entsteht Dimethyl-p-Phenylendiamin. — Das Ferrocyanwasserstoffsalz bildet dunkelgrüne Nädelchen (WURSTER, *B.* 12, 2071).

Farbstoff aus Phenylendiamin $C_{24}H_{20}N_6S_2$. *Bildung.* Entsteht als salzsaures Salz beim successiven Behandeln einer sauren Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit H_2S und Eisenchlorid (LAUTH, *B.* 9, 1035). m- und o-Phenylendiamin geben unter diesen Umständen keinen Farbstoff (KOCH, *B.* 12, 2069). $4C_6H_8N_2 + 2H_2S + 5O = C_{24}H_{20}N_6S_2 + 2NH_3 + 5H_2O$. — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abgeschieden, bildet kleine, braunschwarze Blättchen. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + 4H_2O$. Grüne, cantharidenglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung wird durch reducirende Substanzen (H_2S, $Na_2S_2O_3$) entfärbt; Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + ZnCl_2 + H_2O$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + HgCl_2$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HNO_3 + 4H_2O$; — $C_{24}H_{20}N_6S_2.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_{24}H_{20}N_6S_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$.

Acetylderivat $C_{28}H_{24}N_6S_2O_2 = C_{24}H_{18}(C_2H_3O)_2N_6S_2$. *Bildung.* Aus der freien Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOCH). — Farblose, krystallinische Masse.

Trimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{14}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Nitrosoderivates mit conc. Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1810). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 265°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösungen der Salze geben mit schwachen Oxydationsmitteln eine prachtvoll rothviolette Färbung.

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_9H_{13}(C_2H_3O)N_2$. Leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wasserhaltigen Prismen, die nach dem Trocknen bei 95° schmelzen. (W., SCH.)

Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit (3 Mol.) einer verdünnten Natriumnitritlösung (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1809). Die Lösung wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt. — Grünlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Benzol, Aether, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser. Leicht löslich in Säuren. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid Stickoxyd.

Nitrosonitrotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{12}N_4O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3.NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin oder von Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1811). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Stickoxyd und liefert ein Oel (Nitrotrimethyl-p-Phenylendiamin ?). — $(C_9H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetramethyl-p-Phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Natronlauge und überschüssigem Jodmethyl wird ein Gemenge von $C_6H_4.N_2(CH_3)_4.HJ$ und $C_6H_4.N_2(CH_3)_5J$ erhalten. Rein erhält man die tetramethylirte Base durch Erhitzen von je 10 g Dimethylphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Holzgeist auf 170—180° und zuletzt auf 200° (WURSTER, *B.* 12, 526; vrgl. HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 260° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Lösung der Base färbt sich an der Luft, nach kurzem Stehen, tief violettblau. Ebenso wirken Oxydationsmittel. Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitroso- und ein Nitronitrosoderivat des Trimethyl-p-Phenylendiamins und einen hellgelben Körper (Schmelzp.: 68°) (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1807). — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Kleine Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{10}H_{16}N_2.2H_2SO_4$. Blättchen.

Blauer Farbstoff $C_{10}H_{14}N_2$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit rothem Blutlaugensalz scheidet sich das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Farbstoffes aus (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1808). — $C_{10}H_{14}N_2.H_4FeCy_6$. Dem Indigo völlig gleichende blaue, metallischglänzende Nädelchen. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Auf Zusatz von Natron wird Tetramethyl-p-Phenylendiamin abgeschieden.

Versetzt man eine essigsaure Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit Brom, so scheiden sich mikroskopische Nadeln $\left(= C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} N(CH_3)_2Br \\ N(CH_3)CH_2 \end{smallmatrix}\right\rangle ?\right)$ mit grünem Metallglanz ab, die sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe lösen. Durch Natronlauge wird aus diesem Körper wieder Tetramethyl-p-Phenylendiamin abgeschieden.

Pentamethylphenylendiaminjodid $C_{11}H_{19}N_2J = C_6H_4.N_2(CH_3)_5J$. *Bildung.* Entsteht leicht aus Tetramethylphenylendiamin und Jodmethyl (WURSTER). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 270°.

Hexamethylphenylendiaminjodid $C_{12}H_{22}N_2J_2 = C_6H_4.N_2(CH_3)_6J_2$. *Bildung.* Entsteht bei abwechselndem Behandeln von Phenylendiamin mit Jodmethyl und Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen.

Diäthylendiphenylentetramin $C_{16}H_{20}N_4 = C_2H_4\left\langle\begin{smallmatrix} N.(C_6H_4.NH_2) \\ N.(C_6H_4.NH_2) \end{smallmatrix}\right\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodiäthylendiphenyldiamin $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_4.NO_2)_2$ mit Zinn und Salzsäure (MORLEY, *B.* 12, 1796). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Amidodiphenylamin $C_{12}H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mononitrodiphenylamin, Phenylamidoazobenzol (S. 973), Diphenylamidoazobenzolsulfonsäure (Tropaeolin OO) (S. 976) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.*

12, 1401). — Blättchen. Schmelzp.: 61°. Versetzt man die Lösung eines Salzes dieser Base mit Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, die bald in grün umschlägt. Bei gröfserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, der sich mit karminrother Farbe in conc. H_2SO_4 löst. Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über. — $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Acetylamidodiphenylamin $C_{14}H_{14}N_2O = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1401). — Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Diamidodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_3 = NH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Phenylendiamin, beim Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor (NIETZKI, *B.* 11, 1097). Man übersättigt die Lösung mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und bindet die Basen an Schwefelsäure. Erst krystallisirt schwer lösliches Diamidodiphenylaminsulfat. Entsteht auch bei der Reduktion von gelbem Dinitrodiphenylamin (S. 890) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1402). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 158° (N., W.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation Chinon. Wird durch Aethylnitrit in Diphenylamin übergeführt. Die wässrige Lösung der Base wird durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. intensiv dunkelgrün gefärbt. — $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ (bei 120°). Lange, dünne Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $C_{12}H_{13}N_3.2HCl.PtCl_4$.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = NH.(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diamidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid (NIETZKI). — Nadeln. Schmelzp.: 239°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Diazoderivat $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von in Wasser suspendirtem Sulfat $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ mit salpetriger Säure entsteht das Diazosulfat. Es liefert beim Fällen mit HCl und $PtCl_4$ das Salz $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$(N.). — Goldgelbe, haarförmige Nadeln. — Das Diazosulfat $C_{12}H_9N_5.SO_4$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether gefällt. Es bildet leicht lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Alkohol in Diphenylamin übergehen.

Ein isomeres **Diamidodiphenylamin** entsteht bei der Reduktion von rothem Dinitrodiphenylamin (S. 890) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1402). — Flüssig. Die Salze sind leicht löslich und schwierig umzukrystallisiren. — $C_{12}H_{13}N_3.(HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_2N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid (N., W.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Diformylphenylendiamin $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4.(NH.CHO)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenylendiamin mit conc. Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 828). — Unkrystallinische Masse. Schmelzp.: 203,5—204°.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenylendiamin mit Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Kleine, quadratische Oktaëder. Schmilzt über 295°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, aufser Eisessig.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Diacetphenylendiamin in ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und sehr viel Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX). — Schmelzp.: 184°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250—300° nicht verändert. Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit Natronlauge in Essigsäure und Nitrophenylendiamin.

Diacetyldinitrophenylendiamin $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Diacetphenylendiamin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX). — Gelb. Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von Kalilauge oder Barytwasser unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht Dinitrophenylendiamin.

Dimethylacetylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Eisessig (WURSTER, *B.* 12, 525). — Blättchen. Schmelzp.: 130°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 355°. Leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem.

Dimethylphenylendiaminoxaminsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit überschüssigem Oxaläther entstehen Dimethylphenylendiaminoxaminsäureester und Di-p-Amidodimethylphenyloxamid. Aus dem Produkt entfernt man durch Aether den freien Oxaläther und dann durch warmen Alkohol den Oxaminsäureester (SENDTNER, *B.* 12, 530). — Die freie Säure gewinnt man durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge, Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ und Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättern. Schmilzt bei 192° unter Gasent-

wickelung. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Alkohol unlöslich; das Baryumsalz löst sich schwer in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen oder dicke, kurze Nadeln. Schmelzp.: 117° (S.). Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol.

Amid $C_{10}H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak. — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—259° (S.). Unlöslich in Aether und in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich. — $(C_{10}H_{13}N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle.

Di-p-Amidodimethylphenyloxamid $C_{18}H_{22}N_4O_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4.NH]_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxaläther mit Dimethylphenylendiamin (S.). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 270°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol oder Chloroform. Zweisäurige Base; die Salze lösen sich leicht in Wasser.

Nitrodimethyl-p-Phenylendiaminoxaminester $C_{12}H_{15}N_3O_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).NH(C_2O_2.OC_2H_5)(N:NO_2:NH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiaminoxaminester in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1805). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger in Aether und kochendem Wasser. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Dimethyltriamidobenzol $(NH_2)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. — Das salzsaure Salz ist ein zäher, gelber Körper.

Disuccinylphenylendiamin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4.(N.C_4H_4O_2)_2$. *Bildung.* Bei halbstündigem Erhitzen von Phenylendiamin mit Bernsteinsäure auf 200° (BIEDERMANN, *B.* 9, 1669). — Kleine Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in Eisessig. Schmilzt oberhalb 360°, sublimirt bei Dunkelrothgluth. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure.

Diamidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{14}N_4O = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetranitrocarbanilid $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ mit Zinn und Salzsäure (FLEISCHER, NEMES, *B.* 10, 1296). — Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Sublimirbar. — $C_{13}H_{14}N_4O.2HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Dimethyl-p-Phenylendiaminharnstoff $C_9H_{13}N_3O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus schwefelsaurem Dimethyl-p-Phenylendiamin und Kaliumcyanat (BINDER, *B.* 12, 536). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Einsäurige Base; das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Blättchen.

Dimethyl-p-Phenylendiamindiharnstoff $C_{17}H_{22}N_4O = CO[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 4 Thln. Dimethylphenylendiamin auf 130—150°. Das Produkt behandelt man mit warmem Alkohol, stellt das schwefelsaure Salz dar und zerlegt dieses durch Soda (BINDER). — Lange, feine Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 262°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in warmem Alkohol, leichter in kochendem Aceton. Zweisäurige Base. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{22}N_4O.H_2SO_4$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich entsteht derselbe Körper beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in $CHCl_3$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 14, 2179). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Dimethyl-p-Phenylendiaminthioharnstoff $C_{17}H_{22}N_4S = CS[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit CS_2 und Alkohol (BAUR, *B.* 12, 534). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Benzol. Sehr beständig. Beim Erwärmen des Thioharnstoffes mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in Blättchen krystallisirendes, bei 71° schmelzendes Derivat. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich. — $C_{17}H_{22}N_4S.2HCl$.

Carbo-p-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4.C$. *Bildung.* Beim Kochen von Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol (aus p-Nitranilin und Jodcyan) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Tafeln. Schmelzp.: 138°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{25}H_{28}N_8.8HCl$. Kleine Tafeln.

Nitrosoderivat $C_{25}H_{20}N_6O_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(OH.C_6H_4.N)_2O}{(OH.C_6H_4.N.NO)_2} \rangle C$. *Bildung.* Beim Behandeln von Carbo-p-Amidotetraimidobenzol mit wässriger salpetriger Säure (HÜBNER). — Gelb-

brauner Niederschlag, unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Schwefelsäure, schwer löslich in Natronlauge.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoyl-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O_2)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 295). — Blättchen. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Perlmutterglänzende Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylbenzoylphenylendiamin $C_{19}H_{16}N_2O = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodiphenylbenzamid mit Zinn und Eisessig (LELLMANN, *B.* 15, 826). — Röthliche Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylbromphenylendiamin $C_{13}H_{11}BrN_2O = NH_2.C_6H_3Br.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitro-o-Brombenzanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_7H_5O)$ (HÜBNER, *B.* 10, 1709). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°.

Phtalylphenylendiamine siehe S. 1539.

Dimethylphenylendiaminsulfonsäure $C_8H_{12}N_2SO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodimethylanilinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). — Grofse Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°). Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Silberweifse Schüppchen.

p-Phenylendiamin und Benzaldehyd. **Dibenzyliden-p-Phenylendiamin** $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Phenylendiamin mit (2 Mol.) Benzaldehyd auf 110—120° (LADENBURG, *B.* 11, 599). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140°. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in seine Componenten.

Phenylenderivate unbekannter Constitution.

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$ mit alkoholischem Schwefelammonium bei 130° (NORTON, ELLIOT, *B.* 11, 327). — Lange, feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, sehr leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Ammoniakentwickelung. — $C_6H_6N_4O_4.HCl$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser in HCl und die freie Base gespalten.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophenylendiamin und Acetylchlorid (NORTON, ELLIOT). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 130° Nitrophenylendiamin. Wird von Jodphosphonium in höherer Temperatur nicht angegriffen.

Bromdinitrophenylendiamin $C_6H_5BrN_4O_4 = C_6HBr(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Dinitro-(a-)Tribrombenzol (Schmelzp.: 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 354). — Sehr hell chamoisfarbene Flitter. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Aethylnitrit nicht verändert. Zerfällt mit Kalilauge, in der Kälte, in NH_3 und Bromdinitroamidophenol (?). Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Bromdinitrooxyphenol gebildet.

Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2 = N_2(C_6H_4)_3$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Erhitzen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von (2 Mol.) Anilin und (1 Mol.) Nitrobenzol auf 230°; ebenso aus Diphenylamin, Nitrobenzol und Salzsäure; beim Erhitzen von, mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem, Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (S. 973) (WICHELHAUS, DECHEND, *B.* 8, 1609). — Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl$.

4. **Ketin** $N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3).C(CH_3)\\ CH \quad CH\end{smallmatrix}\rangle N$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Nitrosoaceton in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1060). $2C_3H_5(NO)O + 6H = C_6H_8N_2 + 4H_2O$. — Intensiv alkaloïdartig riechendes Oel. Siedet unter Zersetzung bei 170—180°. Sehr unbeständig. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Ketindicarbonsäure $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O = \begin{matrix} & N & \\ CH_3.C.C.CO_2H \\ CH_3.C.C.CO_2H \\ & N & \end{matrix} + 2H_2O$. *Bildung.*

Der Aethylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Nitrosoacetessigester in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür (WLEÜGEL, *B.* 15, 1051). $2C_2H_5O.CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 6H = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 4H_2O$. — Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S entzinnt, das mit NaOH genau neutralisirte Filtrat im Wasserbade verdampft und der Rückstand

mit Ligroïn ausgekocht. Der in das Ligroïn übergegangene Ester wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt und die Flüssigkeit gekocht, wobei sich der Ester löst und beim Erkalten auskrystallisirt. Man stellt aus ihm die Säure dar durch Kochen von 5 Thln. des Esters mit 4 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser und Fällen der Lösung mit HCl. — Stark glänzende, kubische Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 110° das Wasser, wird undurchsichtig und schmilzt unter Gasentwickelung bei 200—201°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kochendem Wasser, Toluol und $CHCl_3$, beinahe unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Erhitzen in (2 Mol.) CO_2 und eine flüssige Base (Ketin $C_6H_8N_2$?). — $Ba.C_8H_6N_2O_4 + 3H_2O$. Glasglänzende Krystalle. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweißer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Siehe die Säure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 85,5°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315—317° (cor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether (W.). Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas; die Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_4.2HCl$ verliert aber beim Durchleiten von Luft alle Salzsäure.

2. Basen $C_7H_{10}N_2$.

1. **o-Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 158, 351). — Schuppen. Schmelzp.: 88,5°. Siedep.: 265°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft sehr bald schwarz. — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Nadeln (Hübner, *A.* 209, 364). — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 9,29 Thle. Salz.

Diamidoditolylharnstoff $C_{15}H_{18}N_4O = CO(NH.C_7H_6.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodi-p-Tolylharnstoff mit Zinn und Salzsäure (A. Perkin, *Soc.* 37, 700). — Glänzende, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{18}N_4O.2HCl$. Amorph; löslich in kochendem Alkohol.

Benzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_7H_5O).C_6H_3(NH_2).CH_3(CH_3:NH_2:NH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid mit Zinn und Salzsäure (Hübner, *A.* 208, 314). — Krystalle. Schmelzp.: 193—194°. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Benzenyltoluylenamidin.

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = (NH.C_7H_5O)_2.C_6H_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Monobenzoylderivat und Benzoylchlorid (Hübner). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260—261°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig.

o-Chlorbenzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{13}ClN_2O = C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorbenzoyl-m-Nitro-p-Toluid $C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und Eisessig, welcher mit trocknem Salzsäuregas gesättigt ist (Schreib, *B.* 13, 467). — Farblose Krystalle. Schmelzp: 153°. Leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Destillation in die Anhydrobase $C_{14}H_{11}ClN_2$ über. — $C_{14}H_{13}ClN_2O.HCl$. — $C_{14}H_{13}ClN_2O.HNO_3$.

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}ClN_2O_2 = C_7H_4ClO.NH.(C_6H_3.CH_3).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus o-Chlorbenzoyltoluylendiamin und Benzoylchlorid (Schreib). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Benzoylnitrotoluylendiamin $C_{14}H_{13}N_3O_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_2(NO_2).(NH_2).CH_3(CH_3:NO_2:NH(C_7H_5O):NH_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-m-Dinitro-p-Toluid $(CH_3:NO_2:NH(C_7H_5O):NO_2 = 1:3:4:5)$ mit Schwefelammonium (Hübner, *A.* 208, 317). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phtalyltoluylendiamin. S. S. 1539.

Amidoazotoluylen $C_7H_7N_3 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sehr verdünnten, wässrigen Lösung von o-Toluylendiaminsulfat mit Kaliumnitrit, Aufkochen der Lösung und Ausschütteln mit Aether (Ladenburg, *B.* 9, 220). — Krystallisirt aus Toluol in toluolhaltigen Prismen, die an der Luft, und noch rascher über Schwefelsäure im Vacuum, verwittern. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 323°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aether, ziemlich leicht in heißem Wasser, wenig in heißem Benzol, sehr leicht in heißem Toluol. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° oder mit Wasser auf 200° unverändert. Schwache Base. — Das salzsaure Salz wird durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

2. **m-Toluylendiamin** (gewöhnliches) $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Dinitrotoluol (Hofmann, *J.* 1861, 513). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 99°. Siedep.: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Die wässrige Lösung wird an der Luft rasch dunkel.

Salze: HOFMANN; HELL, SCHOOP, *B.* 12, 723. — $C_7H_{10}N_2.HCl$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). Krystallinisch. — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. — $C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_7H_{10}N_2.2HBr$. — $C_7N_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, monokline (STRAUSS, *A.* 148, 157) Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 5,58 Thle. Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 251). — Rhodanür $C_7H_{10}N_2.(HCNS)_2$. *Bildung.* Aus Rhodankalium und Toluylendiaminsulfat (LUSSY, *B.* 7, 1265). — Prismen, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in den isomeren Toluylendithiodiharnstoff über.

Bromtoluylendiamin $CH_3.C_6H_2Br(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von m-Bromdinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (GRETE, *A.* 177, 262). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. — $C_7H_9BrN_2.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_7H_9BrN_2.2HNO_3$. — $C_7H_9BrN_2.H_2SO_4$. Kleine, sechsseitige Säulen. — Oxalat $C_7H_9BrN_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe (?) Bromtoluylendiamin entsteht beim Erhitzen von Dibenzoylbrom-m-Toluylendiamin mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 100° (RUHEMANN, *B.* 14, 2659; vrgl. KOCH, *A.* 153, 134; TIEMANN, *B.* 3, 220). — Blättchen. Schmelzp.: 104° (R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Verbindet sich mit Säuren.

Nitrotoluylendiamin $C_7H_9N_3O_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diacetylnitrotoluylendiamin mit Natronlauge (TIEMANN, *B.* 3, 219) oder mit conc. Salzsäure (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Lange, gelbe Nadeln mit violettem Glanze (aus Wasser). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol. — Schwache Base: die Salze werden durch Wasser zerlegt. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser.

Diazoderivat $C_{14}H_{15}N_7O_4 = [CH_3.C_6H_2(NO_2).N_2H_2]_2HN$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrotoluylendiamin. Daneben entsteht eine in Alkohol lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Alkohol in Nitrokresoläthyläther $CH_3.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$ übergeht (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Roth, amorph, in Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. Sehr beständig.

Dinitrophenyltoluylendiamin $C_{13}H_{12}N_4O_4 = NH_2.C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von m-Toluylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Rothe Täfelchen. Schmelzp.: 184°.

Formylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_5 = NH(CHO).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyltoluyendiamin und Ameisensäure (LEYMANN). — Schmelzp.: 157°.

Acettoluylendiamin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3.(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (etwas weniger als 2 Mol.) Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt wird (TIEMANN, *B.* 3, 221). — Lange, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 158—159°. Schwieriger löslich in Alkohol, aber leichter löslich in siedendem Alkohol als Diacettoluylendiamin.

Acetbromtoluylendiamin $C_9H_{11}BrN_2O = CH_3.C_6H_2Br(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Diacetbromtoluylendiamin mit Kalilauge auf 120° (KOCH, *A.* 153, 134). — Blättchen. Schmilzt unter 100°. In heißem Wasser ziemlich löslich.

Acetdibromtoluylendiamin $C_9H_{10}Br_2N_2O = CH_3.C_6HBr_2.(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eingießen von Bromwasser in, mit Wasser angerührtes, Acettoluylendiamin (TIEMANN, *B.* 3, 221). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 208° unter Schwärzung.

Acetdinitrophenyltoluylendiamin $C_{15}H_{14}N_4O_5 = NH(C_2H_3O).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophenyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Schmelzp.: 163—164°.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Essigsäureanhydrid (KOCH, *A.* 153, 132); bei längerem Kochen von Toluylendiamin mit Eisessig (TIEMANN, *B.* 3, 8). Acetylchlorid wirkt nicht auf Toluylendiamin ein (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 221° (T.); 224° (L.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Natron in Toluylendiamin und Essigsäure. Beim Kochen mit nur 1 Mol. Natronlauge entsteht Acettoluylendiamin (K.).

Diacetbromtoluylendiamin $C_{11}H_{13}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diacettoluylendiamin und Bromwasser (KOCH). — Feine Nadeln, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Schmilzt nicht bei 240° (TIEMANN, *B.* 3, 220).

Diacetnitrotoluylendiamin $C_{11}H_{13}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diacettoluylendiamin in rauchende Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 3, 9) vom spec. Gew. = 1,47 (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 253° (L.). Löst sich nur spurenweise in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in 300 Thln. heißem Aceton (L.).

Toluylenoxamethan $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.*

Beim Kochen gleicher Moleküle Toluylendiamin und Oxaläther mit absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 3, 222). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt nicht unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. Löslich in siedendem Wasser. Wird von Natronlauge, bei längerer Einwirkung, in Toluylendiamin und Oxalsäure gespalten. Verbindet sich mit Salzsäure und giebt ein Platindoppelsalz.

Amidotoluolharnstoff $C_8H_{11}N_3O = NH_2.CO.NH.C_6H_3.(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Toluylenharnstoff, bei der Umsetzung von Toluylendiaminsulfat mit Kaliumcyanat (STRAUSS, *A.* 148, 159). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

Toluylendiharnstoff $C_9H_{12}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumcyanat und Toluylendiaminsulfat (STRAUSS, *A.* 148, 157). Aus Toluylenisocyanat und Ammoniak (LUSSY, *B.* 8, 292). — Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Toluylendiamin. Zweisäurige Base. — $C_9H_{12}N_4O_2.2HCl$ (ST.)

Diäthyltoluylenharnstoff $C_{13}H_{20}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylenharnstoff und Jodäthyl bei 110° (LUSSY, *B.* 8, 292). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluylenurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und Toluylendiamin (LUSSY, *B.* 7, 1263). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt, ein Theil zerfällt in Alkohol und Toluylenisocyanat. Löslich in Aether.

Toluylenisocyanat $C_9H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.CO)_2$. *Bildung.* Aus Toluylenurethan und P_2O_5 (LUSSY, *B.* 8, 291). — Gelbe, heftig riechende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Verbindet sich mit Alkohol zu Toluylenurethan, mit Ammoniak zu Amidotoluolharnstoff.

Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CS$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Toluylendiamin mit CS_2 und Alkohol (LUSSY, *B.* 8, 293). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 149°. Löslich in Aether, Eisessig, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol. Giebt mit alkoholischem Kali und Chloroform die Isocyanürreaktion. Jodäthyl und Acetylchlorid wirken nicht ein. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit P_2O_5 oder conc. Salzsäure, aus dem Thioharnstoff ein Senföl darzustellen.

Toluylendithiodiharnstoff $C_9H_{12}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Toluylendiaminrhodanür $C_7H_{10}N_2(CNSH)_2$ wandelt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nach kurzer Zeit in Toluylendithiodiharnstoff um (LUSSY, *B.* 7, 1265). — Krystallpulver. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser und Aether, spurenweise löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in NH_3 und Toluylensenföl.

Diäthyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Jodäthyl bei 105° (LUSSY, *B.* 8, 668). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 225°.

Diphenyltoluylendithiodiharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Phenylsenföl (LUSSY, *B.* 8, 670). — Krystallpulver. Schmelzp.: 238°. Zerfällt beim Kochen mit conc. HCl in Toluylensenföl und Tetraphenyltoluylenguanidin.

Diacetyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{16}N_4S_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CS.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Acetylchlorid bei 105° (LUSSY, *B.* 8, 668). — Nadeln. Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Toluylensenföl $C_9H_6N_2S_2 = CH_3.C_6H_3(N.CS)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenyltoluylendithiodiharnstoff mit conc. Salzsäure (LUSSY, *B.* 8, 669). — Braunes, ziemlich zähflüssiges Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich mit NH_3 zu Toluylendithiodiharnstoff und mit Anilin zu Diphenyltoluylendithiodiharnstoff.

Tetraphenyltoluylenguanidin $C_{33}H_{30}N_6 = CH_3.C_6H_3.[NH.C(NC_6H_5).NH.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Diphenyltoluylendithiodiharnstoff zerfällt beim Kochen mit conc. Salzsäure in Toluylensenföl und Tetraphenyltoluylenguanidin (LUSSY, *B.* 8, 671). — Das salzsaure Salz bildet braune Krystalle, das Platinsalz gelbe Blättchen.

Ein Tetraphenyltoluylenguanidin erhielt TIEMANN (*B.* 3, 8) durch Kochen eines Gemisches von Diphenylthioharnstoff und Toluylendiamin mit Alkohol und PbO. — Helles Harz. Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — Das Nitrat ist besonders schwer löslich. — $C_{33}H_{30}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Benzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyl-o-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (BELL, *B.* 7, 1505). — Prismen. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Aether und in verdünnten Säuren.

Thiobenztoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CS.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylamidotolylamidin $C_{14}H_{15}N_3$ (aus salzsaurem Toluylendiamin und Benzonitril) mit CS_2 auf 100°. $C_{14}H_{15}N_3 + CS_2 = C_{14}H_{14}N_2S + CNSH$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Kleine, gelbe, undeutliche Blättchen. Schmelzp.: 197°.

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus Toluylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylbromtoluylendiamin $C_{21}H_{17}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit Brom (RUHEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Löslich in Eisessig und CS_2. Wird von alkoholischem Kali, erst beim Erhitzen im Rohr auf 100°, zerlegt in Benzoësäure und Bromtoluylendiamin.

Dibenzoylnitrotoluylendiamin $C_{21}H_{17}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit rauchender Salpetersäure (RUHEMANN). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Nitrotoluylendiamin (Schmelzp.: 154°). Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Benzenylamidotoluylenamidin.

Phtalyltoluylendiamin s. S. 1539.

Toluylendiaminsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(NH_2)_2$ *Bildung.* Aus Toluylendiamin und rauchender Schwefelsäure (WIESINGER, *B.* 7, 464). — Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — $Na.C_7H_9N_2SO_3 + 4H_2O$. Grofse, schiefe Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

m-Toluylendiamin und Aldehyde. 1. **Diönanthylidentoluylendiamin** $C_{21}H_{34}N_2 = CH_3.C_6H_3.(N.CH.C_6H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Toluylendiamin bei 100° (H. SCHIFF, *A.* 140, 97). — Sehr dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Sehr schwache Base.

2. Glyoxal und Toluylendiamin verbinden sich, in Alkohol gelöst, zu dem **Körper** $C_{18}H_{18}N_4O$ (bei 100°). Derselbe bildet eine braune Krystallmasse. Giebt kein Platindoppelsalz (SCHIFF, *B.* 11, 831).

3. **Difurfurotoluylendiamin** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von 10 g Toluylendiamin mit 100 ccm Alkohol und 15 ccm Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 360). — Sehr kleine, orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 120—125°, ohne zu schmelzen. Giebt mit Salzsäure eine tief carmoisinroth gefärbte Lösung. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Zimmtfarbig, krystallinisch.

4. **Dibenzylidentoluylendiamin** $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3.(N.CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Benzaldehyd bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 98). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 122—128°. Indifferent. Geht bei 140—150° in Amarin über. Wird von Säuren, in der Wärme, nur wenig angegriffen. Entwickelt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kein Ammoniak.

5. **Kupfersalhydrotoluylenamid** $Cu(OC_6H_4.CH.N)_2.C_7H_6$. *Bildung.* Aus m-Toluylendiamin und Kupfersalicylür (SCHIFF, *A.* 150, 198). — Dunkelgrünes Krystallpulver.

Azobenzoltoluylendiamin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle Diazobenzolnitrat und m-Toluylendiamin. Aus dem Nitrat wird durch NH_3 die freie Base gefällt (STEBBINS, *B.* 13, 717). — Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_4.HCl$. Orangerothe Nadeln. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. Bildet mit Metallchloriden Doppelsalze.

m-Toluylendiamin verbindet sich mit p-Diazotoluolnitrat zu salpetersaurem (a-)**Diamidoazotoluol** (S. 977).

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:CH.C_6H_3(NH_2)_2.HCl + H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen der 30° warmen Lösungen von 36 g p-Nitrosodimethylanilinhydrochlorid und 24 g m-Toluylendiamin in je $^1/_2$ Liter Wasser. $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl + CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 = C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$ (WITT, *B.* 12, 933). — Flache, prismatische, kupferbraun glänzende Krystalle. Leicht löslich mit kornblumblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren führen die Färbung in rothbraun über. Alkalien fällen aus dem salzsauren Salze die freie Base als ein braunes Harz.

Von Zinn und Salzsäure wird das Toluylenblau in Leukotoluylenblau übergeführt. Beim Kochen der Lösungen zerfällt das Toluylenblau in das Leukoblau und Toluylenroth.

Leukotoluylenblau $C_{15}H_{20}N_4 = (CH_3)_2.N.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Toluylenblau mit Zinn und Salzsäure entsteht salzsaures Leukotoluylenblau, das krystallinisch, zerfließlich und äußerst zersetzlich ist. Von Oxydationsmitteln wird es sofort in Toluylenblau übergeführt (WITT). — $C_{15}H_{20}N_4.HCl.SnCl_2$ Krystalle.

Toluylenroth $C_{15}H_{16}N_4 + 4H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:\overline{C\ .\ C}_6H_3(NH_2) + 4H_2O$ (NH). *Bildung.* Man kocht eine Lösung von Toluylenblau (in Wasser) 15—20 Minuten lang und fällt das gebildete Toluylenroth durch Zinnchlorlösung (WITT). — Die freie Base bildet orangerothe Nadeln. Die wasserfreie Base ist blutroth und sehr schwer löslich in Alkohol. Die neutralen Salze sind rosenroth, in Wasser leicht löslich; die sauren Salze sind himmelblau und werden von Wasser in freie Säure und neutrales Salz gespalten.

Toluylenviolett $C_{14}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3(NH_2)N:\overline{C\ .\ C}_6H_3.NH_2$ (NH). *Bildung.* Man erhitzt 12 Stunden lang 9 g Toluylenblau und 2,4 g m-Toluylendiamin in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter, Lösung auf 35—40°. $2CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 + 3C_{15}H_{18}N_4 = 3C_{15}H_{20}N_4$ (Leukoblau) $+ C_{14}H_{14}N_4$ (WITT). — Karminroth; schwerer löslich als Toluylenroth. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine orangegelbe Fluorescenz. Die neutralen Salze sind violett, schwer löslich, die sauren sind grasgrün.

3. (v-)m-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(NH_2:CH_3:NH_2 = 1:2:3)$ (?). **Toluylendiaminsulfonsäure** $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitrotoluolsulfonsäure (durch Nitriren von p-Toluolsulfonsäure bereitet) mit Schwefelammonium (SCHWANERT, *A.* 186, 360). (Da in der Dinitrosäure die NO_2-Gruppen wahrscheinlich in der m-Stellung sich befinden, so kommt der Diamidosäure eine entsprechende Constitution zu.) — Schiefe, rhombische Säulen. Schmilzt nicht bei 280°. Löslich in 1470 Thln. Wasser von 14°, leichter in heißem, unlöslich in Weingeist. Die Verbindungen mit Basen krystallisiren schlecht. — $Ba(C_7H_9N_2SO_3)_2 + 4H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HCl + 2H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Löslich in Wasser. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HNO_3 + H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Nadeln. — $(C_7H_{10}N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische Blätter.

Bromtoluylendiaminsulfonsäure $C_7H_9BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von 10 Thln. Toluylendiaminsulfonsäure in 200 Thln. Wasser mit 4 Thln. Brom (SCHWANERT). — Kleine, graugrüne Tafeln oder kurze, dicke, schiefe, rhombische Säulen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch überschüssiges Brom in Dibromtoluylendiaminsulfonsäure über, gleichzeitig wird aber NH_3 und Schwefelsäure abgeschieden. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von absolutem Alkohol, entsteht eine Diazoverbindung. — $K.C_7H_8BrN_2SO_3 + 2^1/_2H_2O$. Dünne, blassgelbe, längliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen über 100° dunkelblau.

4. p-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 352), von o-Amidoazotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 832) oder von m-Amidoazotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 1158) mit Zinn und Salzsäure. — Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 64° (N.); Siedep.: 273—274° (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heißem Benzol, schwierig in kaltem Benzol. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Toluchinon. Das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure (Aldehydinreaktion), ist also keine Orthoverbindung (LADENBURG, *B.* 11, 1652; NIETZKI, *B.* 12, 2237). Versetzt man die Lösung eines Toluylendiaminsalzes mit wenig o-Toluidin und dann mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv grüne Färbung (N.). — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4$. Pulverig. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 0,84 Thle. Salz (B., K.).

Dimethyltoluylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1801). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 28°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Liefert beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Toluchinon (RIEDEL, *B.* 13, 126).

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Schmelzp.: 158°. — $(C_{11}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Tetramethyltoluylendiamin $C_{11}H_{18}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethyltoluylendiamin mit Salzsäure und Holzgeist auf 180° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802). — Oel. Siedep.: 260°. Die freie Base giebt, in wässriger Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die mit HCl verschwindet. — $C_{11}H_{18}N_2.CH_3J$. Feine, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei der Destillation in Jodmethyl und die freie Base $C_{11}H_{18}N_2$.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_2H_3O)_2$. Grofse Prismen (aus wässrigem Alkohol) (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Schmelzp.: 220° (N., *B.* 12, 2237).

5. **Toluylendiaminderivate** von unbekannter Constitution. **Toluylendiamin.** $CH_3.C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von „flüssigem" Dinitrotoluol (durch Nitriren von o-Nitrotoluol gebildet) (CUNERTH, *A.* 172, 227). — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten, bei gewöhnlicher Temperatur, 18,29 Thle. Salz.

Nitrotoluylendiamin $CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6)$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von (s-)Trinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — Kleine, rothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sublimirt nicht unzersetzt. Löslich in verd. Salzsäure.

6. **Amidobenzylamin** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. **Sekundäres** p-**Amidobenzylamin** $C_{14}H_{17}N_3 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. *Bildung.* Aus Di-p-Nitrodibenzylamin $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.NH$ mit Zinn und Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 6, 1060). — Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 106°. Destillirt unzersetzt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl.PtCl_4$. Rothgelbe Spiefse. — Das Nitrat und Sulfat sind in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Tertiäres Amidobenzylamin $C_{21}H_{24}N_4 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_3N$. *Bildung.* Bei kurzer Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Tri-p-Nitrotribenzylamin $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_3N$ (STRAKOSCH). — Glänzende Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Destillirbar (?). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure in p-Toluidin und sekundäres Amidobenzylamin. — Das salzsaure Salz ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure äufserst löslich. — Das Platindoppelsalz ist amorph.

Amidobenzylanilin $C_{13}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylnitrobenzylamin $C_6H_5.NH.(CH_2.C_6H_4.NO_2)$ und Schwefelammonium bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1063). — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 88°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Basen $C_8H_{12}N_2$.

1- **Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure (LUHMANN, *A.* 144, 275; FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 20). — Die freie Base sublimirt in Nadeln. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Bromdiamido-m-Xylol $C_8H_{11}BrN_2 = (CH_3)_2.C_6HBr(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diamido-m-Xylol und Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Feine Nadeln.

Nitrodiamido-m-Xylol $C_8H_{11}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroamidoxylol, beim Behandeln von Trinitro-m-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 159; FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 6). — Zolllange, rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 212—213°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Salze: BUSSENIUS, EISENSTUCK. — $C_8H_{11}N_3O_2.HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Rothe, monokline Krystalle (F., V.). — $C_8H_{11}N_3O_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Trikline Prismen. — $C_8H_{11}N_3O_2.(H_2SO_4)_2 + 2H_2O$. — $(C_8H_{11}N_3O_2)_2.H_2SO_4$.

Triäthylnitrodiamidoxylol $C_{14}H_{23}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2).N_2H(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrodiamidoxylol mit Jodäthyl auf 105° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$ (BUSSENIUS, EISENSTUCK). — Kleine, gelbe Schuppen. Löslich in Weingeist und Aether. — $(C_{14}H_{23}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhombische, sechsseitige Prismen. — $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$. Rothe, rhombische Krystalle.

2. **o-Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2(CH_3 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Xylidin $(CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5:6)$ mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 9, 1298). — Blättchen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. **Diamido-p-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5)$. *Bildung.*

Durch Behandeln von Amidoazoxylol mit Zink und Salzsäure (NIETZKI, *B.* 13, 471). — Nadeln. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, schwieriger in Benzol und Aether. Wird durch Oxydation in Xylochinon übergeführt. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Blättchen.

4. **Base** $C_8H_{12}N_2$. *Vorkommen.* Findet, sich neben der **Base** $C_{10}H_{16}N_2$, im **Fuselöl** aus Rübenmelasse (SCHRÖTTER, *B.* 12, 1431). — Flüssig. Siedep.: 180—230°. — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Krystalle.

5. **Dimethylketin** $C_8H_{12}N_2 = N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3).(CH_3)C\\ \dot{C}(CH_3)(CH_3)\dot{C}\end{smallmatrix}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure (GUTKNECHT, *B.* 13, 1116; TREADWELL, *B.* 14, 1469). $2CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + 6H = C_8H_{12}N_2 + 4H_2O$. — Kleine, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 189°. Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat und wird aus der Lösung der Salze, durch Natron, als Hydrat gefällt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von HJ, HNO_2, C_2H_5J und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert mit Brom ein in orangerothen Blättern krystallisirendes **Bromid** $C_8H_{12}N_2.Br_2$ (?), das an der Luft allmählich alles Brom verliert. — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (G.). Verliert im Vacuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser.

Hydrat $C_8H_{12}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch alles Krystallwasser.

4. Basen $C_9H_{14}N_2$.

1. **Diamidomesitylen** $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2(CH_3 : CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:5:6)$. *Bildung.* Aus Dinitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 134) oder Trinitromesitylen (LADENBURG, *A.* 179, 176) mit Zinn und Salzsäure. — Lange, haarförmige Nadeln (aus Wasser); monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90° (F.). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht **Oxyisoxylochinon** $(CH_3)_2.C_6H(OH)O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27).

Salze: FITTIG. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_9H_{14}N_2.H_2SO_4$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol. — Oxalat $C_9H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Harte Körner (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diacetamidomesitylen $C_{13}H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diamidomesitylen mit Eisessig (LADENBURG, *A.* 179, 177). — Nadeln. Schmilzt über 360°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitrodiamidomesitylen $C_9H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 139). — Grofse, orangerothe Blätter (aus Wasser); grofse, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkokol. — $C_9H_{13}N_3O_2.2HCl$. Quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Cumylendiamin** $C_9H_{14}N_2 = (C_3H_7).C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus **Dinitrocumol** mit Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1862, 354). — Krystalle. Schmelzp.: 47°.

3. **Kyanconiin** s. S. 223.

5. Basen $C_{10}H_{16}N_2$. 1. **Base** im Fuselöl. *Vorkommen.* Im Fuselöl (s. **Base** $C_8H_{12}N_2$, oben).

2. **Diäthylketin** $N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3).(CH_3).C\\ \dot{C}(C_2H_5)(C_2H_5).\dot{C}\end{smallmatrix}\rangle N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylpropylketon mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (TREADWELL, *B.* 14, 1463). — Schwach narkotisch riechendes Oel. Siedep.: 215—217° (cor.). Reagirt alkalisch. Dampfdichte = 5,63 (ber. = 5,68). Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat. Wird von CH_3J, C_2H_5J, Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoffsäure mit Phosphor nicht angegriffen. Verbindet sich mit Brom. — Das salzsaure Salz bildet grofse, leicht lösliche Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Grofse, morgenrothe Prismen, in Wasser ziemlich löslich. — $C_{10}H_{16}N_2.AgNO_3$. Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Verliert beim Kochen mit Wasser alles Diäthylketin (Tr., *B.* 14, 2158).

Hydrat $C_{10}H_{16}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 42,5°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in grofsen Prismen. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch alles Krystallwasser.

Bromid $C_{10}H_{16}N_2.Br_2$. Fällt als intensiv gelber Niederschlag aus beim Versetzen

einer essigsauren Lösung von Diäthylketin mit Bromwasser (T.). — Sehr unbeständig. Geht schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in Diäthylketin über.

6. **Dipropylketin** $C_{12}H_{20}N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylbutylketon $CH_3.CO.CH(NO).C_2H_4.CH_3$ mit Zinn und Salzsäure (TREADWELL, *B.* 14, 2160). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 235—240°. Bräunt sich bald an der Luft. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2.AgNO_3 + H_2O$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in kochendem sehr leicht unter Zersetzung.

7. **Campheräthylimidäthylimidin** $C_{14}H_{24}N_2O$ s. S. 520.

8. **Sparteïn** $C_{15}H_{26}N_2$ s. S. 1969.

9. **Base** $C_{16}H_{28}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Dialdan und NH_3 (WURTZ, *J.* 1880, 524).

CCLII. Basen $C_nH_{2n-6}N_2$.

1. **Benzenylamidin** $C_7H_8N_2 = C_6H_5.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzimidobutyläther $C_6H_5.C(NH).C_4H_9.HCl$ mit alkoholischem Ammoniak fällt Salmiak aus. Das davon befreite Filtrat scheidet, beim Verdunsten unter der Luftpumpe, ein Gemenge von salzsaurem Benzenylamidin und Benzimidobutyläther aus. Aether nimmt nur den Letzteren auf (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1893). — Das freie Benzenylamidin erhält man aus dem salzsaurem Salz durch Versetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 6). — Krystallinisch. Schmelzp.: 75—80°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_3 und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol. Zerfließt an der Luft durch Anziehung von Wasser (und CO_2). Entwickelt bei längerem Aufbewahren Ammoniak. Reagirt stark alkalisch. Liefert mit C_2H_5J ein Aethylderivat und mit Essigsäureanhydrid Dibenzenyltriamin. — $C_7H_8N_2.HCl$. Platte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_7H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, kurze, dicke Prismen. In Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ag.C_7H_7N_2$. Weißer Niederschlag.

Aethylbenzenylamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.C(N.C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Benzenylamidin mit Jodäthyl auf 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 7). — Dickölig, stark basisch. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 150°.

Dibenzenyltriamin (Dibenzenylimidoimid) $C_{14}H_{13}N_3 = [C_6H_5.C(NH)]_2NH$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Benzenylamidin mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 8). $2C_7H_8N_2 = C_{14}H_{13}N_3 + NH_3$. — Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Zersetzt sich nicht bei 240°.

Benzolsulfonbenzamidin $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.CN(SO_2.C_6H_5).(NH_2)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.SO_2.C_6H_5)$ (aus Benzoylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_5O$ und PCl_5) (GERHARDT, *A.* 108, 215; vrgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 755). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Ammoniak (Unterschied von Benzoylbenzolsulfamid).

Phenylbenzenylamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylbenzamidin, beim Erhitzen von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin oder bequemer durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 220—240°. Im letzteren Falle behandelt man das Produkt mit kaltem Wasser, wobei salzsaures Phenylbenzamidin in Lösung geht, das salzsaure Diphenylbenzamidin aber ungelöst zurückbleibt (BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Körnige Krusten oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Wenig löslich in Wasser, ungemein leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Sublimiren zum Theil in Anilin und Benzonitril. Giebt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Benzylidenphenyldiamin (s. Benzaldehyd). Zerfällt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 120—130° in Thiobenzamid und NH_3. Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin s-Diphenylbenzamidin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° entstehen Thiobenzanilid und Phenylbenzenylamidinrhodanür (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). $2C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + C_{13}H_{12}N_2.HCNS$. Man kann annehmen, daß hierbei zuerst direkte Addition erfolgt: $C_6H_5.C(NH)NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.C{\begin{smallmatrix} \diagup NH \diagdown \\ -S-CS \\ \diagdown NH(C_6H_5) \end{smallmatrix}}$, und letztere Verbindung dann zerfällt in $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + NHCS$.

Daraus würde sich für Phenylbenzenylamidin die Formel $C_6H_5.C(NH).(NH.C_6H_5)$ und nicht die isomere $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH_2$ ergeben (BERNTHSEN). — Das salzsaure Salz ist ein mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbarer Syrup. Kann auch krystallisirt erhalten werden (BERNTHSEN, SZYMANSKY, *B.* 13, 919). Kaum löslich in Aether. — Das Nitrat krystallisirt.

Diphenylbenzenylamidine $C_{19}H_{16}N_2$. a. Symmetrisches $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.C_6H_5)$ (aus Benzoylanilid $C_6H_5NH(C_7H_5O)$ und PCl_5) (GERHARDT, *A.* 108, 219). Beim Vermischen von (3 Mol.) Benzanilid mit (3 Mol.) salzsaurem Anilin und (1 Mol.) PCl_3 (HOFMANN, *Z.* 1866, 165). $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH(CO.C_6H_5) = C_6H_5.CN(C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl + H_2O$. Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ in ätherischer Lösung (LIMPRICHT, *A.* 135, 82; DÖBNER, *B.* 15, 233). Entsteht, neben Phenylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin oder von Benzonitril mit salzsaurem Anilin (s. Phenylbenzenylamidin) (BERNTHSEN). Beim Erhitzen von Phenylbenzenylamidin mit salzsaurem Anilin auf 250° (BERNTHSEN, *A.* 184, 355). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (WALLACH, *A.* 184, 83). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit wässrigem Alkohol in Anilin und Benzanilid. Wird beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 160—165° in Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ und Anilin gespalten. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 130—140° entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenföl (BERNTHSEN, *A.* 192, 34). Mit conc. Salzsäure erfolgt bei 150° Spaltung in Benzoësäure und Anilin. — $C_{19}H_{16}N_2.HCl$. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{19}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN). Kleine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wassser) (DÖBNER). — Pikrat $C_{19}H_{16}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (DÖBNER).

Phenylbenzolsulfonbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2SO_2 = C_6H_5.C(SO_2.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.SO_2.C_6H_5)$ (aus Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5) (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 754). — Krystalle. Schmelzp.: 138—139°. Zerfällt bei der Destillation in Benzonitril, Diphenylamin, SO_2 u. a.

Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).C.(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (3 Mol.) p-Nitrobenzoësäure mit (6 Mol.) Anilin und (2 Mol.) PCl_3 auf 180—190° (WEITH, *B.* 12, 103).

Diphenyl-p-Amidobenzenylamidin (Carbotriphenyltriamin) $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_4(NH_2).C.(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin mit Zinn und Salzsäure (WEITH, *B.* 12, 104). Aus (3 Vol.) Anilin und (1 Vol.) Chlorkohlenstoff bei 170—180° (HOFMANN, *J.* 1858, 351); leichter aus CBr_4 und Anilin (BOLAS, GROVES, *A.* 160, 173). Aus Anilin und Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2174). — Vierseitige, verlängerte Tafeln. Schmelzp.: 198° (WEITH, *B.* 10, 358; 12, 104). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, NH_3, CNH, Benzonitril und Diphenylamin. Wird beim Erhitzen mit mäfsig conc. Salzsäure auf 155—160° in Anilin und p-Amidobenzoësäure gespalten. Zerfällt beim Erhitzen mit Vitriolöl in CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl$. Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 280—282°. In Salzsäure leichter löslich als in Wasser. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

b. Unsymmetrisches (Isodiphenylbenzenylamidin) $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 180—190°. (Freies Diphenylamin verbindet sich nicht mit Benzonitril). Man zieht das Produkt mit heifsem Wasser aus, schüttelt die Lösung mit Aether und Chloroform aus und fällt sie dann mit Ammoniak (BERNTHSEN, *A.* 192, 4). — Gelbliche, dünne, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 111,5—112°. (Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Base schmilzt bei 109—110,5°). Ungemein löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Starke Base; reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfällt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135° in Diphenylamin, Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, Diphenylthiobenzamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ und Ammoniak. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 130—140° entstehen Diphenylthiobenzamid und Isodiphenylbenzenylamidinrhodanür $C_{19}H_{16}N_2.CNSH$. Erhitzt man Isodiphenylbenzenylamidin mit Wasser und etwas Salzsäure auf 180°, so erhält man Diphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$ und NH_3. Beim Kochen von freiem Isodiphenylbenzenylamidin, für sich, werden Benzonitril und Diphenylamin gebildet. — $C_{19}H_{16}N_2.HCl$. Nadeln oder monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. — $(C_{19}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt, unter Zersetzung, bei 213—215°. — Das Rhodanid bildet kleine Prismen. Es löst sich schwer in Wasser. Schmelzp.: 202,5—203,5°.

Methylisodiphenylbenzenylamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(N.CH_3).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Isodiphenylbenzenylamidin und Jodmethyl bei 130° (BERNTHSEN). — Zäher

Syrup. — Das salzsaure Salz erstarrt im Exsiccator zur glasigen Masse. — $(C_{20}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — Das Nitrat ist flüssig.

Nitrosoisodiphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O = C_6H_5.C.(N.NO)N(C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen von Isodiphenylbenzenylamidin mit Amyl- oder Aethylnitrit (BERNTHSEN). — Gelbweiße Krystalle. Schmelzp.: 167—169°. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkohol.

p-Tolylbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Ditolylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin auf 220—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 355). — Trikline(?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—99,5°. Sehr löslich in Alkohol. — Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$. — Das Oxalat bildet kleine, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser etwas weniger, in Aether kaum lösliche Nadeln.

Amidotolylbenzenylamidin $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen von zweifachsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf 180—190° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 211,5 bis 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich.

p-Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2SO_2 = C_6H_5.C.(NH).NH(SO_2.C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_6H_4.CH_3)$ (aus p-Toluolsulfamid und PCl_5) und Ammoniumcarbonatlösung (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalicarbonaten.

Nitro-p-Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{13}N_3SO_4 = C_6H_5.C.(NH).NH.SO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_7H_6.NO_2)$ und Ammoniumcarbonat (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122 bis 123°. Fast unlöslich in Wasser.

Benzolsulfon-p-Tolylbenzenylamidin $C_{20}H_{18}N_2SO_2 = C_6H_5.CN(SO_2.C_6H_5).NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_6H_5)$ (WALLACH, GOSSMANN, *B.* 11, 755). — Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 438). Schmelzp.: 145—146°.

Di-p-Tolylbenzenylamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, *A.* 184, 357) (s. Tolylbenzenylamidin). — Nadeln oder kleine, dicke Prismen. Schmelzp.: 131°. Löst sich in Alkohol u. s. w. weniger als Tolylbenzenylamidin. — Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Cymolsulfonbenzenylamidin $C_{17}H_{20}N_2SO_2 = C_6H_5.C(NH).NH(SO_2.C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl.N(SO_2.C_{10}H_{13})$ [erhalten durch Behandeln von Benzoylcymolsulfamid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH(C_7H_5O)$ mit PCl_5] und Ammoniumcarbonat (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Dünne Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 188°.

2. Basen $C_8H_{10}N_2$.

1. **Phenylacetamidin** $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Bleibt eine ammoniakalische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ an der Luft stehen, so bildet sich unterschwefligsaures Phenylacetamidin. Dieselbe Base entsteht auch bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Ammoniak und gepulvertem Sublimat (BERNTHSEN, *A.* 184, 321). — Kleine Nädelchen oder Blättchen. Schmelzp.: 116—117,5°(?). Zerfällt durch Wasser langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, in NH_3 und α-Toluylsäureamid. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, Wasser, verdünnter Kalilauge. Starke Base. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_8H_{10}N_2.HCl$. Bleibt beim Verdunsten im Exsiccator als ein dicker Syrup zurück. — $(C_8H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Tafeln. — Hyposulfit $(C_8H_{10}N_2)_2.H_2S_2O_3$. Monokline Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Sehr wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, wenig in heißem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser. — $C_8H_{10}N_2.H_2SO_4$. Zerfließlich. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Acetat $C_8H_{10}N_2.C_2H_4O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 195,5°. — Oxalat $(C_8H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Prismen oder Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Wasser.

Phenyl-Phenylacetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin; beim Erhitzen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit salzsaurem Anilin auf 220—240°; beim Versetzen eines in Alkohol gelösten Gemenges von Thio-α-Toluylsäure und Anilin mit Jod (BERNTHSEN, *A.* 184, 342). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—134°, nach dem Sublimiren bei 128—129°. Sehr wenig löslich in Wasser, außerordentlich leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit wässrigem Alkohol in Anilin und α-Toluylsäureamid. — Die Salze krystallisiren meist schwer. Das salzsaure Salz scheidet

sich ölig ab und erstarrt, nach längerem Stehen im Exsiccator, zu einem Harz. Auch das Acetat und Oxalat sind flüssig, während das Nitrat krystallisirt.

p-Tolylphenylacetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thio-α-Toluylsäureamid oder von Benzylcyanid mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz bildet kleine Krystalle. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Auch die anderen Salze krystallisiren. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Prismen.

2. **Aethenylphenylamidin** s. S. 919.

3. **Oxalallylin** s. S. 477.

3. **Basen** $C_9H_{12}N_2$. 1. **Verbindung** s. S. 886.

2. **Aethenyltolylamidin** s. S. 944.

4. **Nikotin** $C_{10}H_{14}N_2$ s. S. 1941.

5. **Base** $C_{15}H_{24}N_2$ s. S. 2060.

CCLIII. Basen $C_nH_{2n-8}N_2$.

Zu dieser Reihe gehören Amidine von der Formel $C_nH_{2n-1}\langle{NH \atop N}\rangle C_nH_{2n-8}$. Diese Amidine sind Anhydroverbindungen von Säurederivaten der o-Diamine $C_nH_{2n-8}(NH_2)_2$. Die Säurederivate der o-Diamine sind nämlich nicht existenzfähig: sie zerfallen im Momente der Bildung in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin. Man erhält daher die Amidine schon durch bloßes Kochen von o-Diaminen mit organischen Säuren. Sie entstehen ferner bei der Reduktion von Säurederivaten der o-Nitrobasen mit Zinn und Salzsäure. o-Nitroacetanilid z. B. geht bei der Reduktion nicht in Amidoacetanilid (d. h. Acetylphenylendiamin) über, sondern liefert Aethenylphenylenamidin.

$$C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O) + H_6 = C_6H_4\langle{NH_2 \atop NH.CO.CH_3} + 2H_2O \text{ und}$$

$$C_6H_4\langle{NH_2 \atop NH.CO.CH_3} = C_6H_4\langle{NH \atop N}\rangle C.CH_3 + H_2O.$$

Die Amidine sind fest, in Wasser meist nicht unerheblich löslich, sehr löslich in Alkohol. Sie haben einen hohen Schmelzpunkt und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur größtentheils unzersetzt. Es sind sehr beständige, einsäurige Basen, deren Salze sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Nitrate sind die verhältnissmäßig am wenigsten löslichen Salze.

Im Folgenden sind die Amidine nach dem Kohlenstoffgehalt der Basen, von denen sie deriviren, geordnet. Es sind also zunächst die Abkömmlinge des o-Phenylendiamins beschrieben, denn jene des o-Toluylendiamins u. s. w. Es werden immer zunächst solche Amidine abgehandelt, welche sich von Derivaten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ableiten, und dann solche von Derivaten der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Amidine des o-Phenylendiamins.

1. **Methenylphenylenamidin** $C_7H_6N_2 = CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit reiner Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 826). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (SADEBECK, *J.* 1878, 167). Schmelzp.: 167°. Siedet über 360°. Einsäurige Base. Leicht löslich in Säuren und daraus durch NH_3 fällbar. — $C_7H_6N_2.HCl + H_2O$. — $C_7H_6N_2.HCl.AuCl_3$.

2. **Aethenylphenylenamidin** $C_8H_8N_2 = CH_3.CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitracetanilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER, *A.* 209, 353) oder von Acet-p-Brom-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER). Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 170° (H.); 175° (L.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Wasser; zerfließlich in Aether und Alkohol.

Salze: HÜBNER. — $C_8H_8N_2.HCl$. Nadeln; ungemein löslich in Wasser. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln, in Wasser schwer löslich. — $C_8H_8N_2.NHO_3$. Nadeln. In Wasser mäßig löslich. — $C_8H_8N_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln. — $(C_8H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

Aethenylbromphenylenamidin $C_8H_7BrN_2 = CH_3.CH\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-p-Bromacetanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (REMMERS, *B.* 7, 348). — Bättchen. Schmelzp.: 206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Das salzsaure Salz ist äufserst leicht löslich in Wasser, das salpetersaure Salz bildet schwer lösliche Nadeln.

Aethenylamidophenylenamidine $C_8H_9N_3 = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.NH_2$.

1. Mit benachbarter Lagerung der Stickstoffatome (v-)$C_8H_9N_3$. *Bildung.* Beim Kochen von v-Triamidobenzol mit Eisessig entsteht Acetylamidoäthenylphenylenamidin. Bei der Reduktion von (v-)m-Dinitracetanilid mit Zinn und Salzsäure (?) (SALKOWSKY, *B.* 10, 1692). — $C_8H_9N_3.2HCl + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Beim Behandeln des Acetylderivates mit Salzsäure. — Trikline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}N_3O + 2H_2O = C_2H_3.N_2H.C_6H_3(NH.C_2H_3O) + 2H_2O$. Prismatische Krystalle. Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, ungemein leicht in heifsem Wasser (S.).

2. Mit unsymmetrischer Lagerung der Stickstoffatome. *Bildung.* Acetyl-m-Phenylendiamin wird nitrirt und das Produkt mit Zinn und Salzsäure behandelt (HOBRECKER, *B.* 5, 923). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich; das Nitrat bildet schwerer lösliche Nadeln.

3. **Propenylphenylenamidin** $C_9H_{10}N_2 = C_2H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Propionsäure (WUNDT, *B.* 11, 829). — Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 168,5—169°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}N_2.HCl$ (bei 100°). — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

4. **Anhydrooxanilid** $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitrooxanilid mit Eisessig und Zinn (HÜBNER, *A.* 209, 370). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton; unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn. — $C_{14}H_{10}N_4.2HCl + 2H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure); farblose Nadeln (aus starker Salzsäure). Giebt an Wasser alle Säure ab. — $C_{14}H_{10}N_4.H_2SO_4 + 2H_2O$. Platte Nadeln; in Wasser nicht sehr schwer löslich.

5. **Benzenylphenylenamidin** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 302). — Glänzende, rhombische (?) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Wenig löslich in Benzol, Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Benzoylchlorid ist selbst bei 260° ohne Einwirkung. Verbindet sich mit Aethyljodid erst zu einem Aethyl- und dann zu einem Diäthylderivat. — $C_{13}H_{10}N_2.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ + H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ.J_2$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit (6 At.) Jod und Alkohol (HÜBNER, *A.* 210, 347). — Jodähnliche, grünlich schimmernde Blättchen. Verliert bei 230—235°, ehe es schmilzt, Jod. Auch bei anhaltendem Kochen entweichen (2 At.) Jod. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. — $C_{13}H_{10}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — Das in langen Nadeln krystallisirende Oxalat ist sehr schwer löslich in Wasser.

Benzenyldimethylphenylenamidin $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base $C_{15}H_{15}N_2J.J_2$ entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Methyljodid auf 180° (HÜBNER, *A.* 210, 355). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kalilauge abgeschieden, schmilzt bei 152°. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, etwas löslich in Kalilauge. Schmeckt bitter. — $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$. Grofse, in Wasser leicht lösliche Tafeln, die an der Luft verwittern. — $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. — $C_{15}H_{15}N_2J$. Wird durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und Bleioxydhydrat erhalten. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 280°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in kochendem Alkohol. — $C_{15}H_{15}N_2J_3$. Lange, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in kochendem Eisessig. — $C_{15}H_{15}N_2.NO_3$. Krystalle. — $C_{15}H_{15}N_2.HSO_4 + H_2O$. Derbe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Benzenyläthylphenylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.*

Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Jodäthyl auf 180° (HÜBNER, *B.* 9, 776). — Ziemlich löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}N_2$.HCl. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Benzenyldiäthylphenylenamidin $C_{17}H_{20}N_2O = C_7H_5\langle{}^{N(C_2H_5)_2.OH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Aethyljodid auf 200—210° (HÜBNER, *A.* 210, 358). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali abgeschieden, bildet kleine, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem; zerfließt in Benzol, $CHCl_3$, Ligroïn. Schmeckt sehr bitter. Die Salze werden durch NH_3 und Soda, selbst bei 100°, nicht zerlegt; auch Kalilauge entzieht ihnen, in der Kälte, keine Säure, wohl aber in der Hitze. — $C_{17}H_{19}N_2Cl + 2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert über H_2SO_4. — $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{17}H_{19}N_2J$. *Bildung.* Beim Kochen des Trijodids mit Alkohol und $Pb(OH)_2$. — Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Wasser unter Abgabe von HJ. — $C_{17}H_{19}N_2J_3$. Dunkelbraunrothe Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$); hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154 bis 155°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. — Das Nitrat ist ölig. — $C_{17}H_{19}N_2.HSO_4 + H_2O$. Tafeln.

Benzenylisoamylphenylenamidin $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_5H_{11})}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Isoamyljodid auf 180° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz des Benzenylisoamylphenylendiamins und das Superjodid des Diisoamylderivates. Heißes Wasser nimmt nur den ersteren Körper auf (HÜBNER, *A.* 210, 349). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $C_{18}H_{20}N_2$.HCl. Lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — $C_{18}H_{20}N_2$.HJ. Lange, hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Schmeckt sehr bitter. — $C_{18}H_{20}N_2.HNO_3$. — $C_{18}H_{20}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Benzenyldiisoamylphenylenamidin $C_{23}H_{32}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_5H_{11})_2.(OH)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid entsteht aus Benzenylphenylenamidin und Isoamyljodid bei 160—165° (HÜBNER, *A.* 210, 363). — Die freie Base, aus dem Nitrat durch KOH abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in derben, glasglänzenden Krystallen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80—81°. Die erstarrte Substanz schmilzt bei abermaligem Erhitzen bei 91—92° und wird sie jetzt abgekühlt und zum Erstarren gebracht, so schmilzt sie wieder bei 80—81°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; sehr leicht löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn. — $C_{23}H_{31}N_2Cl.HCl + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{23}H_{31}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Blassorangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{31}N_2J$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{23}H_{31}N_2J_3$. Krystalle. Schmelzp.: 111—112°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in kochendem Eisessig, sowie in heißem CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. — $C_{23}H_{31}N_2(NO_3).HNO_3$. Dünne, breite Nadeln. Schmelzp.: 90°. In Salpetersäure viel schwerer löslich als in Wasser.

Benzenylbromphenylenamidin $C_{13}H_9BrN_2 = C_6H_5.C.N_2H.C_6H_3Br$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benz-p-Brom-o-Nitranilid $C_6H_3(NO_2)Br.NH(C_7H_5O)$ (HÜBNER, *B.* 8, 564; 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sehr beständig. — $C_{13}H_9BrN_2$.HCl. Feine Nadeln. In Wasser nicht sehr leicht löslich. — $C_{13}H_9BrN_2.HNO_3$. In Wasser schwer lösliche Flocken. — $C_{13}H_9BrN_2.H_2SO_4$. Sehr kleine Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Benzenylnitrophenylenamidin $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_5.C.N_2H(C_6H_3.NO_2)$. *Bildung.* Aus Benzenylphenylenamidin und sehr concentrirter rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 208, 308). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, leicht in heißem Eisessig und Alkohol. Sehr schwache Base.

Benzenylamidophenylenamidin $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_5.C.N_2H(C_6H_3.NH_2)$. *Bildung.* Aus Benzenylnitrophenylenamidin mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 309). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 240°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zweisäurige Base. — $C_{13}H_{11}N_3$.2HCl. Blättchen, in Wasser sehr löslich. — $C_{13}H_{11}N_3.(HNO_3)_2$. Feine Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{11}N_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Breite Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Benzoylbenzenylamidophenylenamidin $C_{20}H_{15}N_3O + H_2O = C_6H_5.C.N_2H.C_6H_3.NH(C_7H_5O) + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Dibenzoylnitrophenylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2653). — Weiße Blättchen (aus Weingeist). Beginnt bei 125° zu erweichen, ist aber erst bei 214° völlig geschmolzen.

Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure, NH_3 und o-(?)-Phenylendiamin. — $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Benzenylphenylenamidinsulfonsäure $C_{13}H_9N_2.SO_3H$ (HÜBNER). Sehr zersetzlich. Das Na- und Ba-Salz krystallisiren gut.

6. **Tolenylphenylenamidin** $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$. *Bildung.* Aus o-Phenylendiamin und p-Toluylsäurechlorid oder besser durch Reduktion von p-Toluyl-o-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_8H_7O)$ (HÜBNER, *A.* 210, 328). Durch Erhitzen von Ditoluyl-o-Phenylendiamin $C_6H_4.(NH.C_8H_7O)_2$ mit conc. Salzsäure auf 170° (BRÜCKNER, *A.* 205, 115). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Oxydation in die Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_4.C.N_2H(C_6H_4)$ (s. unten) über.

Salze: BRÜCKNER. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salzsäure. — $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}N_2.HNO_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure.

7. **Oxybenzenylphenylenamidin** $C_{13}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$. *Bildung.* Durch Reduktion von Salicyl-o-Nitranilid $OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Nadeln. Schmelzp.: 222,5°. Destillirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{20}N_2O.HCl + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in conc. Salzsäure. — $(C_{13}H_{10}N_2O)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

8. **Phenylenamidin-p-Toluylsäure** (Anhydrobenzamidotoluylsäure) $C_{14}H_{10}N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_6H_4{<}^{NH}_{N}{>}C.C_6H_4.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Oxydation von Tolenylphenylenamidin $C_{14}H_{12}N_2$ mit Chromsäuregemisch (BRÜCKNER, *A.* 205, 118; HÜBNER, *A.* 210, 337). — Feine Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus heifsem Wasser). Krystallisirt aus Alkohol in langen Nädelchen mit $2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leichter in Alkohol. Schmilzt oberhalb 300°. Zerlegt Carbonate nur beim Kochen. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — $K.C_{14}H_9N_2O_2 + 7H_2O$. Seideglänzende, lange Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Weifser, in Wasser unlöslicher, gallertartiger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_9N_2O_2.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 242—243°.

Keton (Anhydrotolylketamin) $C_{27}H_{18}N_4O = (C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation des Silbersalzes. $2C_{14}H_9N_2O_2Ag = C_{27}H_{18}N_4O + CO_2 + Ag_2 + O$ (BRÜCKNER; HÜBNER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 277°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkohol. — Zweisäurige Base. — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl + 2H_2O$. Lange, haarförmige Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, fast unlöslich in conc. Salzsäure. — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser.

2. Amidine des o-Toluylendiamins.

1. **Methenyltoluylendiamin** $C_8H_8N_2 = CH{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Toluylendiamin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1123). — Schmelzp.: 98—101°. Ziemlich löslich in Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus heifsem Wasser).

2. **Aethenyltoluylenamidin** $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Acettoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920). Beim Kochen von o-Toluylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). Beim Erhitzen des Produktes aus o-Toluylendiamin und Acetessigäther (s. S. 2052). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199° (LADENBURG, *B.* 12, 954). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (H.) — $C_9H_{10}N_2.HNO_3$ (L.).

Aethenylnitrotoluylenamidin $C_9H_9N_3O_2 = CH_3.C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_2(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethenyltoluylenamidin mit rauchender Salpetersäure ent-

steht das Nitrat $C_9H_9(NO_2)N_2.HNO_3$, welches in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist und sich bei 183—185° zersetzt, ohne zu schmelzen.

Aethenyläthyltoluylenamidin $C_{11}H_{14}N_2 + 3H_2O = CH_3.C\langle^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3 + 3H_2O = CH_3.C\langle^{NH(C_2H_5).OH}_{C}\rangle C_6H_3.CH_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 7stündigem Erhitzen von 1 Thl. Aethenyltoluylenamidin mit 4 Thln. Aethyljodid auf 150° (HÜBNER, *A.* 210, 351). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, das in Lösung gegangene jodwasserstoffsaure Salz in das Nitrat umgewandelt und dieses mit Kali zerlegt. — Oel,das in der Kälte erstarrt, aber unter 30° wieder flüssig wird. Krystallisirt aus sehr kaltem Wasser in Nadeln, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und dabei erst flüssig und hierauf wieder fest werden. Die über H_2SO_4 entwässerte Base $C_{11}H_{14}N_2$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in Tafeln. Schmelzp.: 93° (cor.). Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{11}H_{14}N_2.HJ + H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 141,5—143,5. Verliert nicht über H_2SO_4, wohl aber bei 100—120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 171°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem. Wird von Kalilauge schwer zersetzt. — $C_{11}H_{14}N_2.HNO_3 + H_2O$. Wird aus dem jodwasserstoffsauren Salze mit $AgNO_3$ bereitet. Lange Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Athenyldiäthyltoluylenamidin $C_{13}H_{20}N_2O = CH_3.C\langle^{N(C_2H_5)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Aethenyltoluylenamidin mit Aethyljodid auf 200—230° (HÜBNER, *A.* 210, 376). — *Darstellung.* Man befreit das Superjodid vom gleichzeitig entstandenen Aethenylmonoäthyltoluylenamidinjodid durch Auskochen mit Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali abgeschieden, fällt als ein Oel nieder, aus dem sich in der Kälte sehr langsam Krystalle abscheiden. — $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 218°. — $C_{13}H_{19}N_2J$. Wird durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ erhalten. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{13}H_{19}N_2J_3$. Lange, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol, Benzol, Aether und kochendem Eisessig.

3. **Pentenyltoluylenamidin** $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Valeryltoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_5H_9O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 209, 365). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 145—146°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

4. o-Toluylendiamin und Acetessigester verbinden sich schon in der Kälte zu dem **Amidinester** $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CH_3.C_6H_3\langle^{NH}_{NH}\rangle C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 12, 953). Der Ester $C_{13}H_{18}N_2O_2$ krystallisirt aus Ligroïn in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr leicht in Salzsäure. Die Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Zerfällt beim Erhitzen auf 107—116° in Essigäther und Aethenyltoluylendiamidin. $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5 + CH_3.C_6H_3.N_2H.C.CH_3$.

5. **Anhydrooxtoluid** $C_{16}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3\langle^{N}_{NH}\rangle C.C\langle^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitrooxtoluid $[C_7H_6(NO_2).NH]_2.C_2O_2$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 209, 373). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 193°.

6. **Benzenyltoluylenamidin** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\langle^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 316). Bei 36stündigem Erhitzen, zuletzt auf 180°, von Toluylendiamin mit Acetophenon. $C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.C_6H_5 = CH_4 + H_2O + C_{14}H_{12}N_2$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 12, 951). — Derbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 240° (L., R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Destillirt unzersetzt. Mit Benzoylchlorid entsteht bei 200° Benzoësäure und das salzsaure Salz. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in kochendem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser (H.).

o-Chlorbenzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{11}ClN_2 = C_6H_4Cl.C\langle^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Durch Destillation von o-Chlorbenzoyl-o-Toluylendiamin $C_7H_4ClO.NH(C_6H_3.CH_3).NH_2$ (SCHREIB, *B.* 13, 468). — $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl$.

Amidobenzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{13}N_3 + H_2O = NH_2.C_6H_4.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduction von Nitrobenzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CO.C_6H_4(NO_2)$ (HÜBNER, *A.* 210, 336). — Farblose Blätter. Schmelzp.: 228°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{13}N_3.HNO_3$. In Wasser sehr lösliche Nadeln. — $(C_{14}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Benzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.C\langle^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylenamidin mit Methyljodid auf 240° (HÜBNER, *A.* 210, 368). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali gefällt, scheidet sich aus Alkohol in derben Krystallen ab. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{17}N_2Cl + 2H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Tafeln. — $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{16}H_{17}N_2J$. Wird durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Superjodids mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{17}N_2J_3$. Lange, braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether; zerfließt in $CHCl_3$. — Das Nitrat ist ölig. — $C_{16}H_{17}N_2.HSO_4$. Krystalle.

Nitrobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{17}N_3O_3 = C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzenyldimethyltoluylenamidin oder beim Eintragen dieser Base in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HÜBNER, *A.* 210, 371). — *Darstellung.* Die saure Lösung wird mit kaltem Wasser verdünnt, mit Soda versetzt, nöthigenfalls filtrirt und das Filtrat durch Kali gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol um. — Kleine, gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. — $(C_{16}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser.

Amidobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{19}N_3O = C_{16}H_{17}(NH_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzenyldimethyltoluylenamidin mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER). — $(C_{16}H_{18}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Benzenyldiäthyltoluylenamidin $C_{18}H_{22}N_2O = C_6H_5.C\langle^{N(C_2H_5)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylenamidin mit Aethyljodid auf 300° (HÜBNER, *A.* 210, 372). Das gebildete Superjodid wird durch Auskochen mit Wasser von gleichzeitig entstandenen Salzen befreit. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali gefällt, scheidet sich aus Alkohol in Krystallen aus. Schmelzp.: 152—153°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem und in Benzol. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2$. Sehr zerfließlich. Wird aus dem Sulfat durch $BaCl_2$ gefällt. — $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{21}N_2J$. Nadeln, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $C_{18}H_{21}N_2J_3$. Granatrothe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig und kochendem Alkohol, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether. — $C_{18}H_{21}N_2.HSO_4 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Benzenylamidotoluylenamidine $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_5.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(NH_2).CH_3$. 1. Base $C_{14}H_{13}N_3 + H_2O(CH_3 : NH_2 : N : NH = 1:3:5:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyldinitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (KELBE, *B.* 8, 877). — Krystallisirt schlecht in grauen, undurchsichtigen Nadeln. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}N_3.HCl$. Blättchen. — $C_{14}H_{13}N_3.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. Base $(CH_3 : N : NH : NH_2 = 1:3:4:6)$ (?). Das **Benzoylderivat** $C_{21}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.C.N_2H.C_6H_2(CH_3)(NH.C_7H_5O) + H_2O$ entsteht beim Behandeln von Dibenzoylnitro-m-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 195° erweichen und bei 218° völlig schmelzen. — $C_{21}H_{17}N_3O.HCl$.

Benzenyl-p-Tolyltoluylenamidin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5.C\langle^{N(C_6H_4.CH_3)}_{N}\rangle C_6H_2(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylnitro-p-Ditolylamin $CH_3.C_6H_4.N(C_7H_5O).C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und Essigsäure (LELLMANN, *B.* 15, 832). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Derbe Krystalle.

7. **Tolenyltoluylenamidin** $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Toluylsäure-m-Nitro-p-Toluid $C_8H_7O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 331). — Lange Nadeln

(aus wässrigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln, schwer löslich in Wasser.

3. Amidin des Xylendiamins.

1. **Aethenylxylenamidin** $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Acetylnitroxylidin $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 922). — Spröde, harzartige Masse. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren gut. — $C_{10}H_{12}N_2.HCl$. Grofse Nadeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{10}H_{12}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln.

Aethenylxylenamidinurethan $C_{13}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C\langle{}^{N(CO_2.C_2H_5)}_{N}\rangle C_8H_8$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Aethenylxylenamidin (HOBRECKER). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Benzenylxylenamidin** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. 1. *α*-Derivat ($CH_3 : CH_3 : NH : N = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitroxylid (Schmelzp.: 184,5°) $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 208, 320). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein in gelben Nadeln krystallisirendes, bei 201—202° schmelzendes Derivat. Wird von Isoamyljodid erst bei 200° angegriffen. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser. — **Oxalat** $C_{15}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. *β*-Derivat $C_{15}H_{14}N_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylnitroxylid (Schmelzp.: 178°) (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Ammoniak bei 200° nicht verändert. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

3. **Tolenylxylenamidin** $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-Toluylnitroxylid $C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$ mit Zinn und Salzsäure (BRÜCKNER, *A.* 205, 125; HÜBNER, *A.* 210, 333). — Lange Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 217°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. — Die Salze krystallisiren meist undeutlich und sind in Wasser schwer löslich. — $C_{16}H_{16}N_2.HCl$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $C_{16}H_{16}N_2.HNO_3$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{16}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

4. Amidin des o-Diamidodiphenyls.

Benzenyldiphenylenamidin (Anhydrobenzdiamidodiphenyl) $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitro-p-Amidodiphenyl $C_6H_5.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 209, 347). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Spurenweise löslich in siedendem Wasser, ziemlich in kochendem Alkohol und noch leichter in kochendem Eisessig. Die Salze lösen sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{19}H_{14}N_2.HCl$. Zarte Nadeln. — $(C_{19}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus mikroskopischen, gelblichen Nadeln bestehend. — $(C_{19}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich.

5. Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$ s. S. 1985.

CCLIV. Aldehydine.

Die Aldehyde verbinden sich mit organischen, einsäurigen Basen unter Wasseraustritt, zu meist **indifferenten** Körpern, welche durch Mineralsäuren leicht in ihre Componenten (Aldehyde und organische Basen) zerfallen. Das gleiche Verhalten zeigen Aldehyde auch gegen zweisäurige Basen. Während aber die Verbindungen von Aldehyden mit p- oder m-Diaminen wenig beständig sind, zeigen die Verbindungen mit o-Diaminen (d. h. Basen, in denen die NH_2-Gruppen benachbart gelagert sind) eine bemerkenswerthe Be-

ständigkeit und sind kräftige einsäurige Basen. Sie werden als Aldehydine bezeichnet, und erfolgt ihre Bildung durch Erhitzen des o-Diamins mit 2 Mol. Aldehyd.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_5.CHO = C_6H_4.[N(CH.C_6H_5)]_2 + 2H_2O.$$

Zu ihrer Darstellung versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Diamins mit der theoretischen Menge Aldehyd und lässt 10—12 Stunden stehen, wobei dann das salzsaure Salz des Aldehydins auskrystallisirt. Aus dem salzsauren Salz fällt man durch Kali das Aldehydin (LADENBURG, *B.* 11, 1649).

Die Aldehydine sind fest, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie verbinden sich bei 100° leicht mit Alkyljodiden.

Die Bildung der Aldehydine giebt eine empfindliche Reaktion ab, zur Unterscheidung der o-Diamine von den m- und p-Diaminen. Erwärmt man ein salzsaures Diamin mit einigen Tropfen Bittermandelöl auf 100—120°, so erfolgt nur bei Gegenwart von o-Diaminen eine deutliche Salzsäureentwickelung (LADENBURG, *B.* 11, 600).

$$C_6H_4(NH_2.HCl)_2 + 2C_7H_6O = C_7H_6.(N.C_7H_6)_2.HCl + 2H_2O + HCl.$$

1. Aldehydine des o-Phenylendiamins. 1. **Phenylfurfuraldehydin** $C_{16}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 5 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Furfurol scheidet sich das salzsaure Salz des Aldehydins aus. $C_6H_4(NH_2)_2.2HCl + 2C_5H_4O_2 = C_6H_4.N_2(C_5H_4O)_2.HCl + HCl + 2H_2O$ (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1655). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — $C_{16}H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Schwer lösliche Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_{16}H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$.

Das **Jodmethylat** $C_{16}H_{12}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht aus der freien Base und Jodmethyl bei 100° (L., E.). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 192—193°.

Jodäthylat $C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{16}H_{12}N_2O_2 + C_2H_5J$ (L., E.). — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

2. **Phenylbenzaldehydin** $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man schüttelt eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 10 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Benzaldehyd (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1653). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaustischen Alkalien, leicht in Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 133—134°. — $C_{20}H_{16}N_2.HCl$. Prismen, in Wasser nicht leicht löslich. — $(C_{20}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2.HNO_3$. Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{20}H_{16}N_2.H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{20}H_{16}N_2.CH_3J$. Prismen (L., E.).

Jodäthylat $C_{20}H_{16}N_2.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzp.: 211—213° (L., E.). In Alkohol und heißem Wasser leicht löslich.

3. **Phenylanisaldehydin** $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4.N_2.(CH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von Anisaldehyd mit einer verdünnten, wässrigen Lösung (1 Thl. Salz auf 12 Thle. Wasser) von salzsaurem o-Phenylendiamin und etwas Alkohol (RÜGHEIMER, LADENBURG, *B.* 11, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5—129°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr schwer löslich.

2. Aldehydine des o-Toluylendiamins. 1. **Tolufurfuraldehydin** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man versetzt 1 Thl. salzsaures o-Toluylendiamin, gelöst in 4 Thln. Wasser, mit 1 Thl. Furfurol und lässt 10—20 Stunden lang stehen (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1658). — Krystallisirt. Schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 128,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn (LADENBURG, *B.* 11, 596). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in mit conc. Salzsäure versetztem Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser.

Methylderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. Sehr giftig (LADENBURG, RÜGHEIMER). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J$. Blätter, schmilzt bei 195,5° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schmeckt äußerst bitter. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J_3$. Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—128°. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J_5$. Dunkel stahlblaue, schiefe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

2. **Tolubenzaldehydin** $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3.N(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Toluylendiamin und Bittermandelöl (LADENBURG, *B.* 11, 591). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195,5°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in warmem Alkohol (L., *B.* 10, 1126). Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzylidenamidobenzoësäure oxydirt. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Warzen (L., *B.* 10, 1127).

Jodmethylat $C_{21}H_{18}N_2.CH_3J$. Krystallisirt aus Wasser in dünnen Nadeln, die

bei 209° unter Zersetzung schmelzen (LADENBURG). — $(C_{20}H_{18}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Jodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln; kurze, dicke Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 180—181°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Aus dem Jodür lässt sich durch Silberoxyd das freie Aethyltolubenzaldehydin darstellen. Es ist ein stark alkalisch reagirendes Oel. — $(C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J_3$. Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—125°.

Dibenzylidenamidobenzoësäure $C_{21}H_{16}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_3.(N.CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man oxydirt 1 Thl. Tolubenzaldehydin, gelöst in Eisessig, durch allmählichen Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Thln. $KMnO_4$, gelöst in 60—70 Thln. Wasser (LADENBURG, *B.* 11, 594). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253,5—254,5°. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°. — $Ca(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2$. Nadeln oder sechsseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1657). — Ag.Ä. Flockiger Niederschlag.

3. o-Toluylendiamin und Salicylaldehyd (LADENBURG, *B.* 11, 596). a. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen auf 108—110° von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106—110°. Sehr leicht zersetzbar. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure Salicylaldehyd und liefert ein Condensationsprodukt.

b. **Azurin** $C_{35}H_{32}N_4O_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 18 Stunden lang 1 Thl. Toluylendiamin mit 1,5—2 Thln. Salicylaldehyd auf 135°, zieht die Masse mit sehr verd. heifser Salzsäure aus und fällt die Lösung mit conc. Salzsäure. Das salzsaure Salz bindet man an Goldchlorid und krystallisirt das Doppelsalz wiederholt aus wässrigem Alkohol um. $3C_7H_6O_2 + 2C_7H_{10}N_2 = C_{35}H_{32}N_4O_3 + 3H_2O$. — Kleine, glänzende Täfelchen (aus Fuselöl). Schmelzp.: 250,5°. Leicht löslich in Isoamylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in $CHCl_3$, CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Die Lösungen, namentlich die alkalische, zeigen eine blaue Fluorescenz. — Verbindet sich mit Säuren. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Auch das Golddoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

4. **Toluanisaldehydin** $C_{23}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.N_2.(C_8H_8O)_2$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und salzsaurem o-Toluylendiamin (RÜGHEIMER, LADENBURG, *B.* 11, 1660). — Nadeln. Schmelzp.: 152—156°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

CCLV. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. **Amidochinolin** $C_9H_8N_2$ s. S. 2011.

2. **Naphtylendiamin** $C_{10}H_{10}N_2$ s. S. 1217.
Base $C_{10}H_9ClN_2$ s. S. 903.

3. **Paranilin** $C_{12}H_{14}N_2$. *Vorkommen.* In den höher siedenden Rückständen von der Darstellung des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 343). — *Darstellung.* Die über 330° siedenden Antheile des Rohanilins werden mit verd. Schwefelsäure behandelt, wobei Xenylaminsulfat ausfällt, während Paranilinsulfat gelöst bleibt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Siedet unzersetzt bei hoher Temperatur. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zweisäurige Base, die einsäurigen Salze sind hellgelb und zeigen in Lösung stark grüne Fluorescenz. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl + H_2O$. Gelbe, hexagonale Tafeln. Zerfällt mit Wasser sofort in HCl und das in Wasser und Alkohol lösliche Salz $C_{12}H_{14}N_2.HCl + H_2O$, das in Nadeln krystallisirt. — $(C_{12}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schwerlösliche Prismen. — $C_{12}H_{14}N_2.HNO_3$. Gelbe Nadeln. — $C_{12}H_{14}N_2.H_2SO_4$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $(C_{12}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$.

Aethylparanilin. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entstehen Aethylparanilin $C_{12}H_{13}N_2(C_2H_5)$ und Diäthylparanilin $C_{12}H_{12}N_2(C_2H_5)_2$, deren Salzlösungen fluoresciren.

Benzoylderivat $C_{19}H_{18}N_2O = C_{12}H_{13}N(C_7H_5O)$. Nadeln, löslich in Alkohol (H.).

4. **Tetramethyldiphenyldiamin** $C_{16}H_{22}N_2$ s. S. 886.

5. **Base** $C_{17}H_{24}N_2$ s. S. 1676.

CCLVI. Basen $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ s. S. 2058.

2. Naphtenylamidin $C_{11}H_{10}N_2$ s. S. 1420.

3. Basen $C_{12}H_{12}N_2$. 1. **Aethenylnaphtylamidin** s. S. 1216.
2. **Diamidodiphenyl** s. S. 1232.
3. **Amidodiphenylamin** s. S. 2034.
4. **Benzidin** s. S. 1232, 1234.
Oxyhydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2O$ s. S. 1038.

4. Basen $C_{13}H_{14}N_2$. 1. **Diamidodiphenylmethan** s. S. 1240.
2. **Methylendiphenyldiamin** s. S. 892.
3. **Aethylendiphenyldiamin** s. S. 892.

5. Basen $C_{14}H_{16}N_2$. 1. **Aethylidendiphenyldiamin** s. S. 924.
2. **Diamidodibenzyl** s. S. 1244.
3. **Diamidobenzyltolyl** s. S. 1246.
4. **Diamidoditolyl** s. S. 1245.
5. **Base** s. S. 1640.

6. Dianilinhydrin $C_{15}H_{18}N_2O$ s. S. 894.

7. Basen $C_{16}H_{20}N_2$. 1. **Base** $C_{12}H_8N_2(CH_3)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln des aus Chloranil und Dimethylanilin entstehenden violetten Farbstoffes mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Salze sind meist amorph, nur das salzsaure Salz bildet zerfliefsliche Krystalle. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Feine Nadeln.

Jodmethylat $C_{16}H_{20}N_2.(CH_3.J)_2$. Krystalle (W.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Kali. Wird von Kali nicht verändert. Giebt mit Ag_2O die freie, stark alkalische Base. — $C_{16}H_{20}N_2.(CH_3.OH)_2.2HCl.PtCl_4$.
2. **Aethylenditolyldiamin** s. S. 946.

8. Basen $C_{18}H_{24}N_2$. 1. **Aethylendiäthyldiphenyldiamin** s. S. 893.
2. **Tetramethyldiamidodiphenyläthan** s. S. 1242.

9. Basen $C_{19}H_{26}N_2$. 1. **Base** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.N_2(CH_2)(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben zahlreichen anderen Basen, bei 8—10 stündigem Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Anilin mit 6 Thln. Holzgeist auf 280—300° und bleibt nach dem Abdestilliren der freien, flüchtigen Basen mit Wasserdämpfen, im Rückstande zurück (MARTIUS, HOFMANN, *B.* 4, 743). Die nicht flüchtigen Basen bilden ein Oel, das im Kältegemisch erstarrt. Es wird in der Kälte abgepresst, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Natron gefällt und der Niederschlag, nach dem Pressen, wiederholt aus Alkohol krystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem, leicht in Aether und CS_2. Entwickelt mit Oxydationsmitteln einen Geruch nach Chinon $C_6H_4O_2$. Giebt mit Jod eine smaragdgrüne Färbung. Die Salze sind meist aufserordentlich löslich. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl$. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $2(C_{19}H_{16}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schiefst aus heifsem Wasser in Nadeln an. — $C_{19}H_{26}N_2.2HBr$. Dünne, rhombische Blättchen. — $C_{19}H_{26}N_2.2HJ$. Blätter. In Alkohol und Wasser weniger löslich als das bromwasserstoffsaure Salz.

Jodmethylat $C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen der Base $C_{19}H_{26}N_2$ mit Jodmethyl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{19}H_{26}N_2(CH_3J)_2$, die aber schon beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das Jodid $C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$ übergeht. Letzteres bildet abgeplattete Nadeln; löst sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung wird durch Kali das unveränderte Jodid gefällt (M., H.). — Die freie Base $C_{19}H_{26}N_2.(CH_3.OH)$ (?) erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd. Sie ist stark kaustisch und zieht aus der Luft rasch CO_2 an. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Holzgeist und die Base $C_{19}H_{26}N_2$. — $C_{19}H_{26}N_2(CH_3)HCl_2$. Krystallinisch, in Wasser und Alkohol äufserst löslich. — $C_{19}H_{26}N_2(CH_3)HCl_2.PtCl_4$.
2. **Tetramethyldiamido-Dimethyldiphenylmethan** s. S. 1248.

Basen $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Aethenylnaphtylenamidin $C_{12}H_{10}N_2$ s. S. 1218.

2. Basen $C_{13}H_{12}N_2$. 1. **Methenyldiphenylamidin** s. S. 919.
2. **Diamidofluoren** s. S. 1252.
3. **Phenylbenzenylamidin** s. S. 2045.

3. Basen $C_{14}H_{14}N_2$. 1. **Aethenyldiphenylamidin** s. S. 919; **Aethenylisodiphenylamidin** s. S. 920.
2. **Base** s. S. 1144.
3. **Diamidostilben** s. S. 1254.
4. **Base** s. S. 1682.
5. **Tolylbenzenylamidin** s. S. 2047.
Phenyl-Phenylacetamidin s. S. 2047.

4. Basen $C_{15}H_{16}N_2$. 1. **Base** s. S. 894.
2. **Tolylphenylacetamidin** s. S. 2048.
3. **Methenylditolyldiamin** s. S. 931.
4. **Aethenylphenyltolylamidin** s. S. 945.

5. Basen $C_{16}H_{18}N_2$. 1. **Aethenyläthyldiphenylamidin** s. S. 920.
2. **Aethylidenanilin** s. S. 925.
3. **Aethenylditolylamidin** s. S. 945.
4. **Base aus Benzonitril und** $Zn(C_2H_5)_2$ s. S. 1106.
5. **Base** s. S. 1172.

6. Pentenyldiphenylamidin $C_{17}H_{20}N_2$ s. S. 920.

7. Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2$ s. S. 939.

CCLVII. Basen $C_nH_{2n-16}N_2$.

CH N
C
CH CH

1. Basen $C_{12}H_8N_2$. 1. **Phenanthrolin** C CH. *Bildung.* Durch
CH C
C CH

CH N

CH

Erhitzen eines Gemenges von m-Phenylendiamin, m-Dinitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl (SKRAUP, *B.* 15, 894). — Tafeln. Schmelzp.: 79°; siedet weit über 360°. Bildet mit Wasser ein bei 66° schmelzendes Hydrat. Mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Schwer löslich in heifsem Wasser, in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4$. — Bildet meist einsäurige Salze. — Bromid $C_{12}H_8N_2.Br_2$. Gelb, krystallinisch. Wird durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Brom erhalten. Zersetzt sich kaum beim Kochen mit Wasser, wird aber von Alkohol rasch in rothe Täfelchen $C_{12}H_8N_2.HBr + C_{12}H_8N_2.Br_2$ umgewandelt.

Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrolin mit Brom und Wasser im Rohr (S.).

Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei vorsichtiger Oxydation des Phenanthrolins mit Chamäleonlösung (SKRAUP, *B.* 15, 896). — Grofse, dicke Prismen. Schmelzp.: 217°. Giebt mit Eisenvitriol eine rothe Färbung. Zweibasische Säure. Zerfällt bei 209° in CO_2 und

Dipyridylcarbonsäure $C_{11}H_8N_2O_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 179°. Giebt mit Eisenvitriol keine Färbung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und ein Oel **Dipyridyl** $C_{10}H_8N_2$.

2. **p-Phenanthrolin.** *Bildung.* Aus p-Phenylendiamin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP). — Schmelzp.: 172—174°.

Azophenylen s. S. 1190.

1. Basen $C_{13}H_{10}N_2$. 1. **Carbodiphenylimid** s. S. 918.

2. **Benzenylphenylenamidin** s. S. 2049.

3. Basen $C_{14}H_{12}N_2$. 1. **Benzenyltoluylenamidin** s. S. 2052.
2. **Tolenylphenylenamidin** s. S. 2051.
3. **Base** s. S. 1636.

4. Basen $C_{15}H_{14}N_2$. 1. **Tolenyltoluylenamidin** s. S. 2053.
2. **Benzenylxylenamidin** s. S. 2054.
Benzenyläthylphenylenamidin s. S. 2049.

5. Basen $C_{16}H_{16}N_2$. 1. **Diäthylidenbenzidin** s. S. 1234.
2. **Tolenylxenylenamidin** s. S. 2054.
3. **Base** $C_{16}H_{15}ClN_2$ s. S. 896.

6. Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$ s. S. 926.

7. Basen $C_{18}H_{20}N_4$. 1. **Benzenylisoamylphenylenamidin** s. S. 2050.
2. **Base** $C_{18}H_{19}ClN_2$ s. S. 940.

8. Base $C_{19}H_{21}ClN_2$ s. S. 1916.
Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ s. S. 946.

CCLVIII. Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ s. S. 1750.

2. Basen $C_{15}H_{12}N_2O_3$. 1. **Furfurin** s. S. 457.
2. **Fucusin** s. S. 460.

3. Basen $C_{16}H_{14}N_2$.

1. **Tetroldianil** $N(C_6H_5)\langle{}^{CH.CH}_{CH.CH}\rangle N(C_6H_5)$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenylpyrrol $C_{10}H_{19}N$, bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 151) oder zuckersaurem Anilin (ALTMANN, *B.* 14, 933). — Lässt sich vom beigemengten Phenylpyrrol durch Benzol trennen, in welchem sich nur das Phenylpyrrol auflöst (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933).

2. **Flavanilin** $C_{16}H_{12}N.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Acetanilid mit $ZnCl_2$ auf 250—270° (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* 15, 1500). $2C_6H_5.NH.C_2H_3O = C_{16}H_{14}N_2 + H_2O$. — Das Produkt wird mit Salzsäure ausgekocht und durch Zusatz von Kochsalz und etwas Natriumacetat das einfach-salzsaure Salz abgeschieden. — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch NH_3 abgeschieden, wird als milchiger Niederschlag erhalten, der sich bald in lange Nadeln umwandelt. Zolllange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97°. Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Reduktionsmitteln (Zn oder Sn und HCl) nicht angegriffen. Das einfach-salzsaure Salz giebt mit Kaliumnitrit einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag (Diazoamidoderivat?). Versetzt man aber die Lösung des Flavanilins in überschüssiger Säure mit Nitrit und kocht, so entweicht Stickstoff und es entsteht Flavenol $C_{16}H_{13}NO$. — Starke, zweisäurige Base. — Das einfach-salzsaure Salz wird durch Versetzen der Lösung des zweifachsauren Salzes mit NaCl und etwas Natriumacetat in gelbrothen Prismen abgeschieden. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung zeigt eine moosgrüne Fluorescenz. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Nadeln oder Warzen. Schwer löslich in conc. HCl, leicht in Wasser, dabei aber in das einfach-saure Salz übergehend. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer löslicher, gelblicher, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Das Jodür $C_{16}H_{14}N_2.C_2H_5J = C_{16}H_{15}N_2.(C_2H_5)HJ$ entsteht aus Flavanilin C_2H_5J und Alkohol bei 110° (F., R.). — Es krystallisirt in langen, rubinrothen Nadeln. — Die freie Base, aus dem Jodür durch NH_3 abgeschieden, ist ein farbloses Harz.

Flavenol $C_{16}H_{13}NO = C_{16}H_{12}N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Flavanilin in überschüssiger, verdünnter Säure (HCl oder H_2SO_4), bei 0°, mit einem geringen Ueberschuss an Natriumnitrit (FISCHER, RUDOLPH). — *Darstellung.* Man entfernt die überschüssige salpetrige Säure durch Einblasen von Luft oder CO_2, kocht auf und fällt mit NH_3, sobald die Stickstoffentwickelung aufgehört hat. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 238°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. Unlöslich in NH_3, löslich in verd. Natronlauge. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisirendes, bei 128° schmelzendes Acetylderivat. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Flavolin $C_{16}H_{13}N$. Verbindet sich mit Säuren. — Das salzsaure Salz

bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das Platinsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Nädelchen.

Flavolin $C_{16}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. Flavenol mit 10 Thln. Zinkstaub (FISCHER, RUDOLPH). — *Darstellung.* Das Destillat wird mit Natronlauge gewaschen, die freie Base in Aether gelöst, die ätherische Lösung über KOH entwässert und destillirt. — Dicke, glänzende, viereckige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°. Siedet oberhalb 360°. Riecht chinolinähnlich. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen, von alkalischer Chamäleonlösung aber leicht oxydirt. Liefert beim Erhitzen mit stark rauchender Salpetersäure ein in kleinen, gelben Nadeln krystallisirendes, stark moschusartig riechendes Nitroderivat, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Flavanilin(?) übergeht. — $C_{16}H_{13}N.HCl + 2H_2O$. Lange, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Chromat ist ein gelbrother, aus Büscheln bestehender, sehr schwer löslicher Niederschlag. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen. Wenig löslich in siedendem Alkohol.

3. **Indolin** s. S. 1486.

4. **Base** s. S. 896.

5. **Base** s. S. 1750.

4. Basen $C_{18}H_{18}N_2$. 1. **Tetrolditolyl** $N(C_7H_7)\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\CH.CH\end{matrix}\right\rangle N(C_7H_7)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem (KÖTTNITZ) oder zuckersaurem (ALTMANN) p-Toluidin. — *Darstellung.* Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Benzol und krystallisirt aus Alkohol um (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — Glänzende, stark aromatisch riechende Schuppen. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit Chromsäuregemisch, in der Kälte, einen krystallisirten, sublimirbaren Körper $C_{18}H_{19}NO$ (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2093). Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt und daneben eine Base $C_{15}H_{24}N_2$.

Hydrat (?) $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der trocknen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2094). — Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Lässt sich durch Erhitzen nicht in Tetrolditolyl überführen.

Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Brom in eine Benzinlösung von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Trikline Säulen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in verdünntem Alkohol. Sehr beständig. Ammoniak wirkt bei 150—180° nicht ein. Liefert bei längerem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumdisulfit einen krystallisirten, in Alkohol löslichen Körper $C_{18}H_8Br_8N_2S_2O_5$ (L., *B.* 14, 2093). Kocht man eine ätherische Lösung des Bromderivates mit Natrium und Aethyljodid oder Aethylenbromid, so entstehen die Verbindungen $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$ (trikline Krystalle) und $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$.

Base $C_{15}H_{24}N_2$. Das Salz $C_{15}H_{24}N_2.2HBr$ entsteht, neben dem Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$, beim Bromiren von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Krystallpulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt schmelzbar.

2. **Diallylidendiphenamin** s. S. 926.

5. Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ s. S. 1920.

6. Base $C_{21}H_{24}N_2O$ s. S. 926.

Basen $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. **Diamidodiphenyldiacetylen** $C_{16}H_{12}N_2$ (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 60).
   Phenylfurfuraldehydin $C_{16}H_{12}N_2O_2$ s. S. 2055.
2. **Benzenylnaphtylamidin** $C_{17}H_{14}N_2$ s. S. 1216.
   Tolufurfuraldehydin $C_{17}H_{14}N_2O_2$ s. S. 2055.
3. **Phenylbenzidin** $C_{18}H_{16}N_2$ s. S. 1233.
   Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O$ s. S. 1308.
4. **Diamidotriphenylmethan** $C_{19}H_{18}N_2$ s. S. 1282.
5. **Base** $C_{20}H_{20}N_2O_2$ s. S. 1385.
6. **Diamidophenylditolylmethan** $C_{21}H_{22}N_2$ s. S. 1286.
7. **Malachitgrün** $C_{23}H_{26}N_2O$ s. S. 1381.

8. **Tetramethyldiamidophenylditolylamin** $C_{25}H_{30}N_2$ s. S. 1286, 1641.
9. **Teträthyldiamidotriphenylcarbinol** $C_{27}H_{34}N_2O$ s. S. 1382.

Basen $C_nH_{2n-22}N_2$.

1. **Benzenylnaphtylenamidin** $C_{17}H_{12}N_2$ s. S. 1218.
2. **Dichinolin** $C_{18}H_{14}N_2$ s. S. 2008.
3. **Diphenylbenzenylamidin** $C_{19}H_{16}N_2$ s. S. 2046.
4. **Aethenyltriphenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2$ s. S. 920.
5. **Basen** $C_{21}H_{20}N_2$. 1. **Base** s. S. 1636.
   2. **Ditolylbenzenylamidin** s. S. 2047.

CCLIX. Basen $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. **Basen** $C_{18}H_{14}N_2$. 1. **Dichinolin** s. S. 2008.
   2. **Triphenylendiamin** s. S. 2037.
2. **Basen** $C_{19}H_{14}N_2$. 1. **Base** s. S. 1232.
   2. **Benzenyldiphenylenamidin** s. S. 2054.
3. **Phenylbenzaldehydin** $C_{20}H_{16}N_2$ s. S. 2055.
4. **Basen** $C_{21}H_{18}N_2$. 1. **Amarin** s. S. 1637.
   2. **Benzenyl-p-Tolyltoluylenamidin** s. S. 2053.
   3. **Tolubenzaldehydin** s. S. 2055.
5. **Aethylendinaphtyldiamin** $C_{22}H_{20}N_2$ s. S. 1212.
   Phenylanisaldehydin $C_{22}H_{20}N_2O_2$ s. S. 2055.
6. **Toluanisaldehydin** $C_{23}H_{22}N_2O_2$ s. S. 2056.

7. **Base** $C_{24}H_{24}N_2 = C_7H_7N.C_5H_5.C_5H_5.NC_7H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Pyridinbenzylchlorid mit Natriumamalgam (HOFMANN, *B.* 14, 1504). $2C_5H_5N.C_7H_7Cl + 2Na = C_{24}H_{24}N_2 + 2NaCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf freies Benzyipyridiniumhydrat. $2C_5H_5N(C_7H_7).OH + H_2 = C_{24}H_{24}N_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol. Sehr leicht oxydirbar; scheidet aus einer Silbernitratlösung, schon in der Kälte, Silber aus und liefert wieder Benzylpyridiniumhydrat. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° Benzylamin.
   Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$ s. S. 1658.
8. **Aethylsalidin** $C_{27}H_{30}N_2O_3$ s. S. 1653.
9. **Base** $C_{30}H_{36}N_2$ s. S. 1648.

Basen $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2$ s. S. 1638.
2. **Aethenyldinaphtylamidin** $C_{22}H_{18}N_2$ s. S. 1216.

Base $C_nH_{2n-28}N_2$.

Furfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2$ s. S. 1234.

CCLX. Basen $C_nH_{2n-30}N_2$.

1. **Base** $C_{26}H_{22}N_2$ s. S. 1641.
2. **Hydrocinnamid** $C_{27}H_{24}N_2$ s. S. 1649.
3. **Basen** $C_{28}H_{26}N_2$. 1. **Base** $N(C_6H_5)_2.CH.CH.N(C_6H_5)_2$ / $CH_2.CH_2$ (?). *Bildung.* Bei der (trocknen)

Destillation von schleimsaurem Kalium mit (1 Mol.) Diphenylamin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2095). — Krystallinisch. Schmelzp.: 50°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Aether, Ligroïn, Benzol u. s. w. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,13) mit hellgrüner Farbe. Beim Eintragen von Brom in eine Ligroïnlösung der Base entsteht ein krystallinisches **Tetrabromderivat** $C_{28}H_{22}Br_4N_2$.

2. **Base** s. S. 1641.

Basen $C_nH_{2n-32}N_2$.

1. **Dinaphtyl-m-Phenylendiamin** $C_{30}H_{20}N_2$ s. S. 2030.
2. **Base** $C_{28}H_{23}ClN_2$ s. S. 1636.
3. **Benzoïnam** $C_{28}H_{24}N_2O$ s. S. 1683.

Basen $C_nH_{2n-42}N_2$.

Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2$ s. S. 1218.

Basen mit 3 Atomen Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+5}N_3$.

Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3$ s. S. 399.
Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}Cl_3N_3O_4$ s. S. 540.

Basen $C_nH_{2n+3}N_3$.

Guanidin CH_5N_3 s. S. 403.
Tetrylintriamin $C_4H_{11}N_3$ s. S. 410.
Triäthylentriamin $C_6H_{15}N_3$ s. S. 399.

Base $C_nH_{2n+1}N_3$.

Teträthylentriamin $C_8H_{19}N_3$ s. S. 399.

CCLXI. Basen $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. **Basen** $C_6H_9N_3$.

1. **Benachbartes Triamidobenzol** $C_6H_3(NH_2)_3.(NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Triamidobenzoësäure (SALKOWSKY, *A.* 163, 23). — Krystallinisch; meist gefärbt, in reinem Zustande farblos. Erweicht beim Erhitzen und schmilzt völlig bei 103°. Siedet unzersetzt bei 330° (= 336° cor.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark alkalisch. Giebt mit Eisenchlorid anfangs einen violetten, dann braunen Niederschlag. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Löst sich in conc. Schwefelsäure, welcher eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, mit dunkelblauer Farbe. Zweisäurige Base. — $C_6H_9N_3.2HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_9N_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Große Blätter.

2. **Unsymmetrisches Triamidobenzol** $C_6H_3(NH_2)_3.(NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitranilin mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKY, *A.* 174, 265). Bei der Reduktion des Dinitranilins mit Essigsäure und Eisen tritt Spaltung in NH_3 und Phenylendiamin ein (HOFMANN). — Fest. Siedet gegen 340°. — $C_6H_9N_3.H_2SO_4$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als ein undeutlich-krystallinisches, hellgraues Pulver gefällt.

Dimethyltriamidobenzol $C_8H_{13}N_3 = C_6H_3(NH_2)_2N(CH_3)_2.(NH_2 : NH_2 : N = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Dinitrodimethylanilin oder aus Nitrodimethyl-p-Phenylendiaminoxamethan $C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2.(NH.C_2O_2.OC_2H_5)$ mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1806). — Asbestähnliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42—44°; Siedep.: 298°. Färbt sich an der Luft sehr bald dunkelblau. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich durch Oxydationsmittel roth.

Acetylderivat $C_{10}H_{15}N_3O + H_2O = C_8H_{12}(C_2H_3O)N_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (WURSTER, SENDTNER). — Blättchen oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 82° und wasserfrei bei 153°.

Trimethyltriamidobenzol $C_9H_{15}N_3 = C_6H_3[N(CH_3)_2].(N.CH_3.H).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitronitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)(NO)$ mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1813). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 294°. Löslich in Wasser. Giebt mit $NaNO_2$, in essigsaurer Lösung, eine tiefblaue Färbung. — $C_9H_{15}N_3.2HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Diacetylderivat $C_{13}H_{19}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(N.CH_3.C_2H_3O)(NH.C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus der Base und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHOBIG). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184°.

3. **Kyanmethin** s. S. 221.

2. **Triamidotoluole** $C_7H_{11}N_3 = (NH_2)_3.C_6H_2.CH_3$. 1. **Triamidotoluol** $(CH_3 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4:5)$. **Benzoylderivat** $C_{14}H_{15}N_3O = NH(C_7H_5O)C_6H_2(NH_2)_2.CH_3(CH_3 : NH_2 : NH : NH_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyldinitro-p-Toluid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 318). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{15}N_3O.2HCl$. Blättchen, leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3O.H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

2. **Triamidotoluol** $(CH_3 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:2:3$ (oder 5)$:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-m-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2657). — Die freie Base ist sehr unbeständig und oxydirt sich äußerst leicht. — $C_7H_{11}N_3.3HCl$. Krystallinisch. Färbt sich, im feuchten Zustande, bald roth. Reducirt schon in der Kälte Silberlösung. — $(C_7H_{11}N_3)_2.3H_2SO_4$. Krystallinisch.

3. **Kyanäthin** $C_9H_{15}N_3$ s. S. 222.

4. **Imidoisovaleronitril** $C_{10}H_{17}N_3$ s. S. 234.

Basen $C_nH_{2n-5}N_3$.

1. **Phenylguanidin** $C_7H_9N_3$ s. S. 920.
2. **Basen** $C_8H_{11}N_3$. **Diazobenzoldimethylamin, Diazobenzoläthylamin** s. S. 994.

Basen $C_nH_{2n-7}N_3$.

1. **Amidoazophenylen** $C_6H_5N_3$ s. S. 2028.
2. **Amidoazotoluylen** $C_7H_7N_3$ s. S. 2038.
3. **Aethenylamidophenylenamidine** $C_8H_9N_3$ s. S. 2049.
4. **Aethylallylphenylguanidin** $C_{12}H_{17}N_3$ s. S. 920.

Basen $C_nH_{2n-9}N_3$.

Benzglykocyamidin $C_8H_7N_3O$ s. S. 1127.
Triamidonaphtalin $C_{10}H_{11}N_3$ s. S. 1218.

Basen $C_nH_{2n-11}N_3$.

1. **Diamidodiphenylamin** $C_{12}H_{13}N_3$ s. S. 2035.
2. **Sekundäres Amidobenzylamin** s. S. 2043.

Basen $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. **Basen** $C_{12}H_{13}N$. 1. **Diazoamidobenzol** s. S. 993.
   2. **Amidoazobenzol** s. S. 972.
2. **Basen** $C_{13}H_{13}N_3$. 1. **Diphenylguanidin** s. S. 920.
   2. **Amidobenzolazotoluol** s. S. 977.
3. **Basen** $C_{14}H_{15}N_3$. 1. **Amidoazotoluol** s. S. 977.
   2. **Diazoamidotoluol** s. S. 994.
   3. **Amidotolylbenzenylamidin** s. S. 2047.
4. **Basen** $C_{15}H_{17}N_3$. 1. **Ditolylguanidine** s. S. 931, 945.
   2. **Dibenzylguanidin** s. S. 952.
5. **Amidoazoxylol** $C_{16}H_{19}N_3$ s. S. 978.
6. **Dixylylguanidin** $C_{17}H_{21}N_3$ s. S. 953.

Basen $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. **Benzenylamidophenylenamidin** $C_{13}H_{11}N_3$ s. S. 2050.
2. **Basen** $C_{14}H_{13}N_3$. 1. **Amidobenzenyltoluylenamidin** s. S. 2053.
   2. **Benzenylamidotoluylenamidin** s. S. 2053.
   3. **Dibenzenyltriamin** s. S. 2045.

Basen $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. **Basen** $C_{16}H_{13}N_3$. 1. **Benzolazonaphtylamin** s. S. 1220.
   2. **Hydrazoindol** s. S. 1486.
   Phenolazonaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3O$ s. S. 1220.
2. **Toluolazonaphtylamin** $C_{17}H_{15}N_3$ s. S. 1220.
3. **Triamidotriphenylmethan** $C_{19}H_{19}N_3$ s. S. 1283.
   p-**Rosanilin** $C_{19}H_{19}N_3O$ s. S. 1383.
4. **Triamidodiphenyltolylmethan** $C_{20}H_{21}N_3$ s. S. 1285.

CCLXII Basen $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. **Phenylamidoazobenzol** $C_{18}H_{15}N_3$ s. S. 973.
2. **Basen** $C_{19}H_{17}N_3$. 1. **Triphenylguanidin** s. S. 921.
   2. **Diphenylamidobenzenylamidin** s. S. 2046.
   3. **Mauvanilin** s. S. 1880.
3. **Basen** $C_{20}H_{19}N_3$. 1. **Acetylentriphenyltriamin** s. S. 893.
   2. **Diphenyltolylguanidin** s. S. 945.
4. **Basen** $C_{21}H_{21}N_3$. 1. **Tritoluylentriamin** s. S. 978.
   2. **Chrysotoluidin.** *Bildung.* Bei der Oxydation von reinem (p-?) Toluidin (LAIRE GIRARD, CHAPOTEAUT, Z. 1867, 19.). — Gelbfärbende Krystalle.
   3. **Phenylditolylguanidin** s. S. 931, 945.
5. **Tritolylguanidine** $C_{22}H_{23}N_3$ s. S. 945.
6. **Triäthylentritolyltriamin** $C_{27}H_{33}N_3$ s. S. 939.

CCLXIII. Basen $C_nH_{2n-23}N_3$.

Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$. *Bildung.* Nebenprodukt der Fuchsinbereitung (HOFMANN, J. 1862, 346). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Fuchsindarstellung wird mit NaCl und

Kalk gefällt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst und durch mehr Salpetersäure Chrysanilinnitrat gefällt. Durch zu viel HNO_3 wird auch Leukanilinnitrat gefällt (DIEHL, *B.* 12, 2241). — Amorphes, chromgelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Färbt Seide und Wolle goldgelb. Zweisäurige Base.

Salze: HOFMANN. — $C_{20}H_{17}N_3.2HCl$. Schuppiger Niederschlag; krystallisirt auch mit $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wandelt sich bei 160—180° in das Salz $C_{20}H_{17}N_3.HCl$ um, ein gelbes Krystallpulver, das in Wasser etwas weniger löslich ist als das zweifachsaure Salz. — $C_{20}H_{17}N_3.HNO_3$. Rubinrothe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser; — $C_{20}H_{17}N_3.2HNO_3$. Gleicht dem rothen Blutlaugensalz; wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ (bei 100°). Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol) (HOFMANN, *B.* 2, 379).

Trimethylchrysanilin $C_{23}H_{23}N_3 = C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$. Beim Erhitzen von Chrysanilin mit CH_3J und Holzgeist entsteht das Salz $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3.2HJ$ (bei 100°) (HOFMANN, *B.* 2, 378). Es krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln. Mit NH_3 liefert es das in gelben Nadeln krystallisirende Salz $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3.HJ$. Die freie Base, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, ist ein amorphes, braungelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Das Nitrat und Pikrat sind schwer löslich. — $C_{23}H_{23}N_3.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Triäthylchrysanilin $C_{26}H_{29}N_3 = C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Wie Trimethylchrysanilin (HOFMANN). — $C_{26}H_{29}N_3.2HCl.PtCl_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{26}H_{29}N_3.2HJ + 1^1/_2H_2O$. Krystalle.

Base $C_{20}H_{17}N_3O$ s. S. 904.

2. Base $C_{23}H_{22}N_3$ s. S. 1636.

3. Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3$ s. S. 1388.

4. Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3$ s. S. 1388.

Basen $C_nH_{2n-25}N_3$.

Amidoazonaphtalin $C_{20}H_{15}N_3$ s. S. 1219.
Dinaphtylguanidin $C_{21}H_{17}N_3$ s. S. 1215.

Basen $C_nH_{2n-27}N_3$.

Diphenylnaphtylguanidin $C_{23}H_{19}N_3$ s. S. 1215.
Phenyltolylnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3$ s. S. 1216.

Basen $C_nH_{2n-29}N_3$.

Tetraphenylguanidin $C_{25}H_{21}N_3$ s. S. 923.
Tolyltritroluylentriamin $C_{28}H_{27}N_3$ s. S. 978.

Base $C_nH_{2n-33}N_3$.

Tolylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3$ s. S. 1219.

Base $C_nH_{2n-39}N_3$.

Naphtylamidoazonaphtalin $C_{30}H_{21}N_3$ s. S. 1219.

Base $C_nH_{2n-43}N_3$.

Triphenylleukanilin $C_{38}H_{33}N_3$ s. S. 1286.

Base $C_nH_{2n-45}N_3$.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3$ s. S. 1880.

Basen mit 4 Atomen Stickstoff.

Base $C_nH_{2n+6}N_4$.

Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4$ s. S. 399.

Basen $C_nH_{2n+4}N_4$.

Basen $C_4H_{12}N_4$. 1. **Tetramethyltetrazon** (Renouf, *B.* 13, 2173).
2. **Tetramethylentetramin** s. S. 399.

Base $C_nH_{2n}N_4$.

Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$ s. S. 1967.

Base $C_nH_{2n-2}N_4$.

Base $C_8H_{14}N_4$ s. S. 979.

Basen $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. **Glykosin** $C_6H_8N_4$ s. S. 481.
2. **Hefenalkaloïd** $C_{18}H_{30}N_4$ s. S. 1939.

Base $C_nH_{2n-8}N_4$.

Tetramidonaphtalin $C_{10}H_{12}N_4$ s. S. 1218.

Basen $C_nH_{2n-10}N_4$.

1. **Basen** $C_{12}H_{14}N_4$. **Diamidohydrazobenzol** und **Hydrazoanilin** s. S. 982. **Diphenyldihydrazin** s. S. 1237.
2. **Leukotoluylenblau** $C_{15}H_{20}N_4$ s. S. 2042.

Basen $C_nH_{2n-12}N_4$.

1. **Diamidoazobenzol** $C_{12}H_{12}N_4$ s. S. 974.
2. **Azobenzotoluylendiamin** $C_{13}H_{14}N_4$ s. S. 2041.
3. **Diamidoazotoluol** $C_{14}H_{16}N_4$ s. S. 977.
4. **Toluylenblau** $C_{15}H_{18}N_4$ s. S. 2041.
5. **Diäthylendiphenylentetramin** $C_{16}H_{20}N_4$ s. S. 2034.

Basen $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. **Base** $C_{12}H_{10}N_4$ s. S. 2028.
2. **Base** $C_{13}H_{12}N_4$ s. S. 2028.

3. **Basen** $C_{14}H_{14}N_4$. 1. **Cyananilin** s. S. 917. 2. **Toluylenviolett** s. S. 2042.
4. **Basen** $C_{15}H_{16}N_4$. 1. **Cyantoluidin** s. S. 944. 2. **Toluylenroth** s. S. 2042.
5. **Benzylamincyanid** $C_{16}H_{18}N_4$ s. S. 951.
6. **Cumidincyanid** $C_{20}H_{26}N_4$ s. S. 956.

Basen $C_nH_{2n-18}N_4$.

1. **Anhydrooxanilid** $C_{14}H_{10}N_4$ s. S. 2049.
2. **Anhydrooxtoluid** $C_{16}H_{14}N_4$ s. S. 2052.
3. **Tertiäres Amidobenzylamin** $C_{21}H_{24}N_4$ s. S. 2043.

Basen $C_nH_{2n-20}N_4$.

1. **Diimidoisatin** $C_{16}H_{12}N_4O_2$ s. S. 1482.

CCLXIV. Basen $C_nH_{2n-22}N_4$.

1. **Parasaffranin** $C_{20}H_{18}N_4$ s. S. 1881.

2. **Basen** $C_{21}H_{30}N_4$. 1. **Dibenzenyltoluylenamidin** $\left(C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{matrix}\right)_2.C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von einfach salzsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf 180—190° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt langsam amorph. Ungemein löslich in Alkohol. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht. Es löst sich wenig in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$.

2. **Saffranin** s. S. 1881.

3. **Carboamidotetraimidobenzol** $C_{25}H_{28}N_4$ s. S. 2033.

Basen $C_nH_{2n-24}N_4$.

Diamidoazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_4$ s. S. 1219.

Basen $C_nH_{2n-26}N_4$.

1. **Aribin** $C_{23}H_{20}N_4$ s. S. 1894.
2. **Carbotetraimidobenzol** $C_{25}H_{24}N_4$ s. S. 923.
3. **Oktomethyltetramidotetraphenyläthan** $C_{34}H_{42}N_4$ s. S. 1293.

CCLXV. Basen $C_nH_{2n-30}N_4$.

1. **Base** $C_{24}H_{18}N_4$ s. S. 1191.
2. **Mauveïn** und **Pseudomauveïn** $C_{27}H_{24}N_4$ s. S. 1880 und 1881.
3. **Base** $C_{29}H_{28}N_4$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Acetanilid mit Succinylchlorid $C_4H_4O_2.Cl_2$ und Chloroform auf 100° (HÜBNER, *B.* 10, 2165). — Die freie Base bildet in Wasser wenig lösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. — $C_{29}H_{28}N_4.2HCl$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4.(HNO_3)_2$. In Wasser weniger löslich als das Chlorid.

Base $C_nH_{2n-32}N_4$.

Base $C_{28}H_{24}N_4$ s. S. 926.

Base $C_nH_{2n-48}N_4$.

Base $C_{42}H_{36}N_4$ s. S. 1096.

Basen mit 5 Atomen Stickstoff.

Diguanid $C_2H_7N_5$ s. S. 713.
Guanamine $C_nH_{2n-1}N_5$ s. S. 408.
Base $C_{18}H_{33}N_5$ (H. STRECKER, *A.* 130, 220; LIUBAWIN, *Ж.* 13, 507).
Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5$ s. S. 924.
Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ s. S. 974.
Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5$ s. S. 924.
Base $C_{18}H_{17}N_5$ s. S. 917.
Dekamethylpentamidopentaphenyläthylen $C_{42}H_{51}N_5$ s. S. 1294.
Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$ (?) s. S. 1879.
Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5$ s. S. 1879.

Basen mit 6 Atomen Stickstoff.

Melamin $C_3H_6N_6$ s. S. 714.
Tetraphenylmelamin $C_{27}H_{22}N_6$ s. S. 924.
Tetraphenyltoluylenguanidin s. S. 2040.
Base $C_{34}H_{28}N_6O_4$ s. S. 1539.
Base $C_{37}H_{34}N_6O_4$ s. S. 1539.
Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6$ s. S. 1388.

Base mit 8 Atomen Stickstoff.

Carboamidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8$ s. S. 2036.

Albuminate (Proteïnstoffe, Eiweiſskörper).

CCLXVI. Albuminate $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ (?).

Die Albuminate finden sich in Pflanzen und Thieren; der organische Theil der thierischen Organismen besteht wesentlich aus Albuminaten. Die Zusammensetzung der Albuminate pflanzlichen und thierischen Ursprungs ist nahezu dieselbe, und auch das Verhalten der verschiedenen Albuminate ein sehr ähnliches. GERHARDT glaubte daher alle Albuminate auf eine Stammsubstanz zurückführen zu können und die Abweichungen im Verhalten der Albuminate durch die schwer von denselben zu trennenden unorganischen Beimengungen (Salze, Phosphate u. s. w.) zu erklären. Da nun aber bei den Spaltungen der Albuminate, wenn auch nicht immer verschiedenerlei Produkte erhalten werden, jedenfalls aber die gleichen Produkte in sehr wechselnden Mengen, so sind die Albuminate als isomer oder polymer zu betrachten. — Man unterscheidet eine lösliche und eine unlösliche Form der Albuminate. Durch Erwärmen, durch Versetzen mit Säuren oder Alkohol geht die lösliche Form in die unlösliche über. Die unlösliche Form der verschiedenen Albuminate hat stets dieselbe Zusammensetzung.

Je nach der Art, wie die lösliche Form in die unlösliche übergeht, unterscheidet man drei Arten von Albuminaten: 1. Eiweiſs (Albumin), scheidet sich vollständig aus beim

Erhitzen der wässrigen Lösung. — 2. Caseïn, scheidet sich nur unvollständig beim Erwärmen, aber vollständig beim Versetzen mit Essigsäure aus. — 3. Fibrin, scheidet sich freiwillig (z. B. aus dem Blute) aus und ist in den Pflanzen in unlöslicher Form vorhanden.

Die Albuminate sind amorph; sie trocknen zu hornartigen Massen ein. Sie lösen sich nicht in Alkohol und Aether, wohl aber in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Auf der Fällbarkeit der Albuminate durch Alkohol beruhen theilweise die antiseptischen Wirkungen des Alkohols (Konserviren anatomischer Präparate in Spiritus). (Gleichzeitig tödtet der Alkohol die niederen Organismen, welche die Fäulniss der Albuminate erregen). Ihre wässrige Lösung ist stets linksdrehend. Sie werden gefällt durch Essigsäure, unter Zusatz von Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, gelbes Blutlaugensalz), durch Bleiessig, Sublimat, Tannin, Pikrinsäure, Wolframsäure. Die Albuminate sind äufserst leicht veränderlich. Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure liefern sie Aldehyd, Butyraldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Benzoësäure, Aceton und NH_3. Dabei liefert aber Fibrin mehr Butyraldehyd und Buttersäure als Caseïn und Albumin (Guckelberger, *A.* 64, 39). Chromsäuregemisch wirkt ähnlich auf Albuminate, liefert aber daneben Blausäure und Valeronitril und dafür kein NH_3 (Guckelberger). Weizenkleber gab mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dieselben Produkte wie thierische Albuminate, nur fehlten Butyraldehyd und Capronsäure und wurde dafür Valeraldehyd erhalten (Keller, *A.* 72, 38). — Bei der Oxydation von Albuminaten mit concentrirtem Königswasser entstehen Oxalsäure, Fumarsäure, H_2SO_4, mit Wasserdämpfen flüchtiges Chlorazol $C_4H_3Cl_3NO_4$, ein terpentinartiger Körper $C_{12}H_{12}Cl_3NO_3$ und ein nicht flüchtiges Oel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$ (Mühlhäuser, *A.* 90, 171; 101, 171). Das Carbazol liefert bei vorsichtigem Erhitzen ein bei 140° siedendes Oel $C_2H_2Cl_3NO_2$ (wahrscheinlich unreines Chlorpikrin). Der Körper $C_{12}H_{12}Cl_3NO_3$ liefert beim Erhitzen mit viel conc. Salpetersäure ein flüchtiges Oel [$CH_2(NO_2)Cl$?], Dichlor-p-Oxybenzoësäure und Dichlornitrophenol. Das Oel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$ liefert, bei gleicher Behandlung, ein flüchtiges Oel $C_2HCl_2NO_5$ (?), eine ölige Säure $C_{12}H_{16}Cl_3NO_9$ und wenig eines in Nadeln sublimirenden Körpers $C_8H_6Cl_2O_2$ (Mühlhäuser). — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser liefern je 100 Thle. Albuminate nachfolgende Mengen von Spaltungsprodukten.

	Eieralbumin	Pflanzenalbumin	Caseïn	Legumin
Bromoform . . .	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure . . .	22,0	16,9	22,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5
Asparaginsäure u. s. w. .	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4

(Hlasiwetz, Habermann, *A.* 159, 304). Aufserdem entstehen bei dieser Reaktion CO_2, Capronsäure (?) und wenig Tribromamidobenzoësäure. — Knop (*J.* 1879, 869) hat Albuminate drei bis vier Tage lang mit Brom und conc. Salzsäure (oder HBr) kalt stehen lassen und dann die Produkte mit Wasser gewaschen. Es entwichen hierbei keine Gase und wurde keine Schwefelsäure gebildet. Von der Formel $C_{64}H_{100}N_{18}O_{20}$ für Eiweifs ausgehend, ertheilt Knop dem Produkte aus Eiweifs die Formel $C_{60}H_{97}Br_3N_{12}O_{24}$, aus Nackenband: $C_{42}H_{67}BrN_{10}O_{13}$, aus Caseïn: $C_{60}H_{96}Br_4N_{12}O_{20}$ (mit Br und HCl bereitet) und $C_{60}H_{96,5}Br_{3,5}N_{12}O_{24}$ (mit Br und HBr); aus Fischbein, Hausenblase, Rinderblase, Rindfleisch, Federn: $C_{36}H_{62}Br_3N_9O_{18}$; aus Leim und Seide: $C_{27}H_{46}Br_2N_8O_{10}S_x$; aus Horn und Rosshaar: $C_{36}H_{60}Br_2N_9O_{18}$. — Wurde Eiweifs bei 100° mit Br und HBr behandelt und das Produkt mit platinirter Bleifolie erwärmt, so resultirte ein zerfliefsliches Bleisalz $Pb_2.C_{22}H_{28}Br_6N_8O_{18}$ (Knop). In gleicher Weise verfuhr Berwerth (*J.* 1879, 871), nur folgte auf die Behandlung mit platinirter Bleifolie eine Behandlung mit platinirtem Zink. Es wurden dann erhalten aus Eiweifs: $Zn_7.C_{21}H_{33}BrN_8O_{36}$; aus Horn: $Zn_3.C_{18}H_{42}BrN_8O_{35}$; aus Fischbein: $Zn_{10}.C_{18}H_{40}BrNO_{40}$ (vrgl. Knop, *J.* 1875, 810; Kohn, *J.* 1878, 934). — Beim Erhitzen von Albuminaten mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich gelbe, unlösliche Xanthoproteïnsäure ab (Mulder, *Berz. Jahresb.* 19, 651). Van der Pant (*J.* 1849, 507) erhitzte mehrere Tage lang Albuminate mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und 2 Thln. H_2O und erhielt fast stets einerlei Produkte. Dieselben enthielten aus

	Eiweifs	Kuhhorn	Pferdehufen	Blutfibrin	Caseïn	Wolle	Pferdehaare
C	50,3	50,1	49,5	49,3	50,7	49,4	49,2
H	6,4	6,2	6,5	6,2	6,3	6,4	6,0
N	14,8	14,8	14,1	14,8	14,4	14,5	14,7
S	1,1	1,7	1,3	0,9	0,9	0,8	1,9

Xanthoproteïnsäure bildet ein orangegelbes Pulver; unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe und in conc. Salz- oder Salpetersäure mit gelber Farbe. Bildet mit Metalloxyden und Erden unlösliche Salze. — Mit conc. Salpetersäure bildet Eiweifs Trinitroalbumin; mit Salpeterschwefelsäure Hexanitroalbuminsulfonsäure (s. Eiweifs). Von Salzsäure werden die Albuminate zunächst in Syntonin umgewandelt. Beim Kochen von Albumin, Pflanzeneiweifs, Caseïn und Legumin mit Salzsäure und Zinnchlorür entstehen Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und NH_3 (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 150). — Bei längerem Kochen von geronnenem Eiweifs oder Fibrin mit Wasser geht ein Theil des Albuminates in Lösung. Nach MULDER (*A.* 47, 316) haben der gelöste und ungelöste Theil einerlei Zusammensetzung: C = 51,4%; H = 6,7%; N = 14,9%. Nach DUMAS und CAHOURS (*Berz. Jahresb.* 23, 587) hält aber der löslichere Theil: C = 47,9%; H = 6,9%; N = 15,0% und ist der ungelöste Theil kohlenstoffreicher. Bei 2—3stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° lösen sich koagulirtes Eiweifs und Fibrin vollständig; die Lösung wird durch Essigsäure gefällt (WÖHLER, *A.* 41, 238). Sie enthält Leucin und Tyrosin (LIUBAWIN, *J. Th.* 1, 13). — Bei fünfstündigem Digeriren von Hühnereiweifs mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Säure, 5 Vol. Wasser) auf 80° bleibt ein gelatinöser Rückstand, der sich in Wasser löst und daraus durch Salzsäure gefällt wird. Er hält C = 51,8—52,0%; H = 7,3—7,6%; N = 12,9%; S = 1,4%. Das Filtrat von diesem Rückstand hält kein Leucin und Tyrosin, wohl aber NH_3 und eine Säure, deren in Wasser und Alkohol lösliches Magnesiumsalz der Formel $Mg_2.C_{28}H_{44}N_6O_{11}$ entspricht (L. MAYER, *J.* 1858, 540). Koagulirtes Hühnereiweifs (1 Thl.) zerfällt bei 1½—2stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (6—8 Thle. H_2O, ⅕ Thl. H_2SO_4) in unlösliches Hemiproteïn, lösliches Hemialbumin, wenig einer Säure $C_{24}H_{40}N_6O_{11}$ und Glukose (?) (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 23, 161). Die Hälfte des Eiweifses wandelt sich in Hemiproteïn um; dieses ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Eiweifs und zeigt auch die allgemeinen Reaktionen der Albuminate. Es verbindet sich mit Basen und Säuren. Von verdünnter Schwefelsäure wird es beim Kochen sehr langsam angegriffen und in Hemiproteïdin $C_{24}H_{42}N_6O_{11} + H_2O$ umgewandelt. Dieser Körper ist amorph, löst sich in Wasser und Alkohol und wird durch Quecksilbernitrat gefällt. Das Hemialbumin $C_{24}H_{40}N_6O_{10}$ ist löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es giebt nicht die Proteïnreaktionen. — Bei längerem Kochen von (thierischen) Albuminaten mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure (KREUSLER, *Z.* 1870, 93); eben diese Stoffe, und aufserdem Glutaminsäure, werden beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure erhalten (RITTHAUSEN, *Z.* 1868, 528; 1870, 126). Ausbeute an Leucin und Tyrosin: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Durch Kochen mit Kalilauge werden die Albuminate zersetzt unter Bildung von Schwefelkalium (LIEBIG, *A.* 57, 132; LASKOWSKI, *A.* 58, 129). Bei längerem Kochen mit Kalilauge liefern die Albuminate Peptone, identisch mit jenen, welche bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten (Magen- oder Pankreassaft) entstehen (KÜHNE, *B.* 8, 209). Beim Schmelzen von Albuminaten mit Kali entstehen Indol (KÜHNE), Leucin, NH_3, Essigsäure, viel Buttersäure, Valeriansäure, Phenol, Pyrrol und Skatol (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 99). — Beim Erhitzen von Albumin mit gesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° werden gebildet: NH_3, CO_2, Oxalsäure, wenig SO_2, Essigsäure, Pyrrol, Homologe des Pyrrols, ein flüchtiges Oel C_4H_8O, Leucin, Tyrosin, wenig Alanin, Homologe des Alanins ($C_4H_9NO_2$ bis $C_7H_{15}NO_2$), Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$, Leuceïne, Tyroleucin, Glukoproteïne, Spuren von Milchsäure und Bernsteinsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n-1}NO_4$, $C_nH_{2n}N_2O_4$, $C_nH_{2n-4}N_2O_6$ (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] 16, 289). Erhitzt man das Gemenge von Eiweifs und Barythydrat auf 180°, so kann die Quantität der gebildeten Produkte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $C_{240}H_{387}N_{65}S_3O_{75} + 60H_2O = 16NH_3 + 3CO_2 + 4C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 4C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ S_3 + C_{221}H_{435}N_{49}O_{106}$ und $C_{221}H_{435}N_{49}O_{106} = C_9H_{11}NO_3$ (Tyrosin) $+ 3C_9H_{18}NO_6$ (Amidosäuren) $+ 3C_9H_{20}N_2O_4$ (Leucine) $+ 2C_7H_{14}N_2O_4 + 16C_9H_{18}N_2O_4$. Bei 250° ist die Spaltung: $C_{240}H_{387}N_{65}S_3O_{75} + 62H_2O = 17NH_3 + 6C_2H_4O_2 + 5C_2H_4O_2 + 3CO_2 + S_3 + C_{215}H_{428}N_{48}O_{97}$. Die Leuceïne $C_nH_{2n-1}O_2$ bestehen wesentlich aus Caproleuceïn $C_6H_{11}NO_2$. Dieses bildet Krystallkörner, schmeckt süfs, löst sich in Wasser leichter als Leucin; löst sich in kochendem Alkohol. Tyroleucin $C_7H_{11}NO_2$ bildet matte Krystallkugeln. Es löst sich in 20 Thln. Wasser bei 15°, wenig in Alkohol. Zerfällt bei 250—280° in CO_2, Collidin $C_8H_{11}N$ (?) und einen Körper C_7H_9NO (?). Die Glukoproteïne (s. d.) $C_nH_{2n}N_2O_4$ (n = 7—12) krystallisiren schwer, lösen sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol und schmecken süfs. NASSE (*J.* 1873, 836) bestimmte die Quantitäten Ammoniak, welche beim Kochen von Albuminaten mit Barytwasser entstehen. Durch lösliche Fermente gehen die Albuminate in Peptone über. — Verhalten der Albuminate gegen Aethylschwefelsäure: KNOP, *Z.* 1868, 242; *B.* 3, 613 und 969.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähig, namentlich in Gegenwart von Wasser und geformter Fermente (Bakterien u. s. w.). Der geeignetste Fäulnisserreger ist die Pankreasdrüse. Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen zunächst Peptone, Leucin und Tyrosin (BOPP, *A.* 69, 30), dann NH_3, H_2S, CO_2, H_2SO_4, Buttersäure, Valeriansäure (ILJENKO, *A.* 63, 264; NENCKI, *J. Th.* 1876, 32. Die Valeriansäure in Folge der Fäulniss von anfangs gebildetem Leucin [BOPP]), Indol (NENCKI, *B.* 9, 300), Skatol (SECRETAN, *J.* 1876, 853). Bei fortschreitender Fäulniss verschwindet das Tyrosin, und tritt dafür Phenol auf (BAUMANN, *B.* 10, 685). Bei der Pankreasfäulniss von Eiweifs, Fleisch und Hornsubstanz erhielten E. u. H. SALKOWSKI (*B.* 12, 107) Buttersäure, Valeriansäure und Hydrozimmtsäure, ferner Phenol, Indol, Skatol, Palmitinsäure, Oelsäure, Bernsteinsäure, α-Toluylsäure und ein schwefelhaltiges, flüchtiges Oel (*B.* 12, 649). Wolle gab bei der Pankreasfäulniss, unter anderem, α-Toluylsäure und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$. Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (aus der Panke) beobachteten BAUMANN und BRIEGER (*H.* 3, 149) die Bildung von o- und p-Kresol. Bei Luftabschluss verläuft die Fäulniss der Albuminate viel langsamer, liefert aber ähnliche Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). Bedingungen, unter welchen sich die aromatischen Verbindungen bei der Fäulniss von Eiweifs bilden: BRIEGER, *H.* 3, 134. — Aus den menschlichen Excrementen können dieselben (flüchtigen) Stoffe isolirt werden, welche auch bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen: viel Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, wenig Valeriansäure und Capronsäure, Indol, Skatol und Phenol (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 124).

Reaktionen der Albuminate. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure scheiden sich gelbe Flocken von Xanthoproteïnsäure ab, die sich in Alkalien mit orangerother Farbe lösen (MULDER). — Beim Erhitzen mit einer salpetrige Säure haltenden Lösung von Quecksilbernitrat, erhalten durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. HNO_3 und $4^1/_2$ Thln. Wasser, entsteht eine intensiv rothe Färbung (MILLON, *A.* 72, 349). — Beim Erwärmen von Albuminaten mit conc. Salzsäure färbt sich die Lösung violett. Auch beim Behandeln mit Vitriolöl und dann mit Zuckerlösung tritt eine rothe Färbung ein, die in violettroth übergeht (MAX SCHULTZE, *A.* 71, 266). — Eine eisessigsaure Albuminatlösung (oder Peptonlösung) nimmt auf Zusatz von Vitriolöl eine violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien b und F (charakteristisch) (ADAMKIEWICZ, *B.* 8, 162).

Behandelt man Albuminate mit Kupfervitriol und Kalilauge, so entsteht eine tief veilchenblaue Färbung (PIOTROWSKI, *J.* 1857, 534; vrgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61). Es bilden sich bei dieser Reaktion Kupferoxydverbindungen der Albuminate, die blau sind und sich mit röthlichvioletter Farbe in Kalilauge unzersetzt lösen. Durch Säuren werden sie aus diesen Lösungen gefällt; überschüssige Säure entzieht ihnen alles CuO. Hat man genügend Kupfervitriol und Kali angewandt, so ist die Fällung der Albuminate eine vollständige (quantitative Abscheidung der Albuminate). Auch aus der alkoholischen Lösung werden die Kupferverbindungen, durch vorsichtiges Neutralisiren, völlig ausgefällt. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist eine schwankende, je nach der Natur des Albuminates (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 5, 215; 7, 361).

Bestimmung der Albuminate. Die Hauptmenge der gelösten Albuminate wird durch Kochen niedergeschlagen. Ist hierbei die Lösung alkalisch, so muss sie zuvor durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (oder Salpetersäure) neutralisirt werden. Die kleine Menge nicht gefällten Albuminates wird durch Kochen mit Bleioxydhydrat völlig niedergeschlagen (HOFMEISTER, *H.* 2, 288). — Albuminate werden durch eine mit Essigsäure oder Phosphorsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natrium völlig gefällt (SONNENSCHEIN, *Fr.* 12, 344). Die erhaltenen Niederschläge sind in angesäuertem Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkalien. Handelt es sich um eine Wegschaffung von Albuminaten, um eine Lösung anderweitig zu untersuchen, so nimmt man die Lösung in durch H_2SO_4 angesäuerter Lösung mit Phosphorwolframsäure vor. Der Ueberschuss des Reagenzes kann dann leicht durch Baryt entfernt werden. — Die Albuminate können durch Fällen mit Kupferoxydhydrat quantitativ bestimmt werden (STUTZER, *B.* 13, 251). Ein hierzu geeignetes Präparat erhält man durch Fällen einer mit $2^1/_2$ ccm Glycerin versetzten Lösung von 100 g Kupfervitriol in 5 l Wasser durch eine genügende Menge NaOH, gelöst in $1^1/_2$ l Wasser. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Glycerinwasser (5 ccm Glycerin, 1 l Wasser) zerrieben und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird unter wenig Wasser, dem man 10 ccm Glycerin zugemischt hat, aufbewahrt (FASSBENDER, *B.* 13, 1822). — Aehnlich wie die Alkaloïde werden auch die Albuminate durch eine Lösung von Jodwismuthkalium vollständig gefällt. — Die Albuminate werden aus essigsaurer Lösung völlig gefällt durch Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 186). Die Niederschläge sind im Ueberschusse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich; von H_2S werden sie

nicht zersetzt. Sie enthalten, außer Platin, keine feuerbeständigen Aschenbestandtheile. Ihre Zusammensetzung ist eine schwankende; der Platingehalt ist im Caseïnniederschlag doppelt so groß wie im Albuminniederschlage. Auch die Niederschläge selbst werden, beim Waschen mit Wasser, theilweise zersetzt (DIAKONOW, *Z.* 1868, 67; FUCHS, *Fr.* 9. 397). Nach DIAKONOW kann aber Kaliumplatincyanür zur Unterscheidung der löslichen Albuminate von den unlöslichen benutzt werden. FUCHS erhielt übereinstimmende Zahlen durch Fällen der Albuminate mit Platinchlorid und trocknen der Niederschläge bei 50°. — Albuminate werden aus schwachsaurer Lösung durch Kaliumxanthogenat völlig gefällt; die gefällte Lösung muss schwach sauer gehalten werden (ZÖLLER, *B.* 13, 1062). (Anwendung der Xanthogensäure zum Conserviren von Nahrungsmitteln u. s. w.) — Salicylsäure verbindet sich mit Albuminaten nach der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2C_7H_6O_3$. Von der Eiweißverbindung lösen 1000 Thln. Wasser bei 40° 0,0514 Thle. und bei 100° 0,08 Thle. (FARSKY, *J.* 1876, 854).

Bestimmung des Albumins im Harn. Man fällt das Albumin durch Erhitzen des angesäuerten Harnes, filtrirt es ab, wäscht und bringt es in ein Pyknometer, das man mit Wasser anfüllt und wägt. Ist d = die Differenz des mit Wasser und Albumin und des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers, so ist die Menge des Albumins $= \frac{d.1,314}{0,314}$ (BORNHARDT, *Fr.* 16, 124).

Verbrennungswärme der Albuminate: DANILEWSKY, *J. Th.* 1881, 7. Die Pflanzenalbuminate haben, mit Ausnahme des Legumins (= 5573 Calor. für 1 g Legumin), eine höhere Verbrennungswärme (= 6141 für Kleber, 6231 für Pflanzenfibrin) als die Albuminate des Thierreichs (Blutfibrin = 5709, Caseïn = 5785).

Die Zusammensetzung der Albuminate wird meist ausgedrückt durch die Formel von LIEBERKÜHN (*J.* 1852, 692) $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, welche verlangt: C = 53,6%; H = 7,0%; N = 15,6%; S = 2,0% (Molekulargew. = 1612). HARNACK (*H.* 5, 208) giebt die Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$, welche verlangt: C = 53,0%; H = 7,0%; N = 15,8%; S = 1,4% (Molekulargew. = 4618). — Der Formel von LIEBERKÜHN entsprechen, in der That, die bei der Analyse von Albuminaten erhaltenen Mittelzahlen, doch finden erhebliche Schwankungen im Kohlenstoff- und besonders im Stickstoffgehalt statt.

Reindarstellung und Eigenschaften der Albuminate: DUMAS, CAHOURS, *A. ch.* [3] 6, 385; — HOPPE-SEYLER, *J.* 1864, 614; — COMMAILLE, *J.* 1866, 710; — BRITTNER, *J.* 1872, 789.

Albuminate der Pflanze: RITTHAUSEN, Eiweißkörper der Getreidearten u. s. w. Bonn, 1872. — SACHSSE, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig, 1880.

1. Albumin (Eiweiß) $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$ (HARNACK).

1. **Eieralbumin.** *Vorkommen.* Findet sich, in Häuten eingeschlossen, im Hühnerei. Wird das Eiweiß mit Wasser geschlagen, so schlagen sich die Häute nieder und man erhält eine wässrige Albuminlösung, die sehr schwach alkalisch reagirt und linksdrehend ist. Beim Erwärmen auf etwa 72—73° gerinnt die Eiweißlösung und scheidet alles Albumin ab. — *Darstellung.* Um ein völlig aschefreies Albumin zu erhalten wird eine filtrirte, wässrige Eiweißlösung mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt und, in der Kälte, durch CO_2 zerlegt. Aus der Lösung entfernt man eine Spur gelösten Bleis durch H_2S und verdampft bei 50° (WÜRTZ, *Berz. Jahresb.* 25, 874). Es hinterbleibt ein in Wasser lösliches Albumin, das sauer reagirt, und bei 63° vollständig gerinnt. Das Koagulum hat dieselbe Zusammensetzung wie das lösliche Albumin, es reagirt ebenfalls sauer und treibt, beim Erwärmen mit Sodalösung, CO_2 aus. — GAUTIER und ALEXANDROWITSCH (*Bl.* 26, 2) verdünnen Hühnereiweiß mit dem gleichen Volumen Wasser und digeriren die Lösung mit $Pb(OH)_2$, bis dieses sich größtentheils gelöst hat. Die Lösung wird dann durch frisches Eiweiß gefällt, der Niederschlag durch CO_2 entbleit und die Lösung durch H_2S gefällt. Das erhaltene Albumin hält aber dann noch $^1/_2$% Asche, wesentlich aus Calciumphosphat bestehend. — Nach GRAHAM (*A.* 121, 6.) wird eine essigsaure Eiweißlösung der Dialyse unterworfen. Es hinterbleibt im Dialysator eine Lösung von aschefreiem Albumin. ARONSTEIN (*Fr.* 13, 71) fand GRAHAM's Angaben bestätigt, doch soll das reine Albumin weder durch Erhitzen, noch durch Alkohol oder Aether gefällt werden. Nach HEYNSIUS (*J. Th.* 1874, 14) kann durch Dialyse kein aschefreies Albumin bereitet werden, auch koaguliren die Lösungen beim Erhitzen stets. — Man befreit Hühnereiweiß durch Sättigen mit $MgSO_4$ bei 20° vom Paraglobulin, fällt dann durch Na_2SO_4 bei 20° das Albumin und reinigt dieses durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen. Dann wird es in Wasser gelöst, die Lösung dialysirt und hierauf bei 40—50° verdunstet (STARKE, *J. Th.* 1881, 17).

Zusammensetzung von Albumin aus Hühnereiern:

	Cahours, Dumas	Würtz	Brittner	Schützenberger (*A. ch.* [5] 16, 306)	Hammersten (*J. Th.* 1881, 19)
C	53,4	52,8	54,0	52,8	52,25
H	7,1	7,1	7,0	7,2	6,90
N	15,8	15,6	16,6	16,6	15,25
S	—	—	1,6	—	1,93

Das Drehungsvermögen des Eieralbumins ist unabhängig von der Concentration und beträgt $[\alpha]_D = -35,5^0$ und bei Zusatz von Salzsäure $= -37,7^0$ (Hoppe). Für die wässrige Lösung des reinen Albumins fand Starke: $[\alpha]_D = -37,79^0$. Die Eiweißlösung giebt mit überschüssiger, conc. Salzsäure einen in rauchender Salzsäure schwer löslichen Niederschlag. Concentrirte, überschüssige Kalilauge erzeugt einen gelatinösen Niederschlag. Durch Alkohol und Aether werden Albuminlösungen zum Gerinnen gebracht, ebenso durch Erwärmen. Eine 1—3procentige Albuminlösung gerinnt bei 56° (Starke). Mit steigender Verdünnung steigt die Gerinnungstemperatur. — Eiweißlösungen werden von Metaphosphorsäure gefällt, nicht aber von Pyro- oder Orthophosphorsäure (Berzelius). Albumin wird durch Mononatriumphosphat NaH_2PO_4 gefällt und durch Dinatriumphosphat Na_2HPO_4 wieder in Lösung gebracht (Soxhlet, *J. pr.* [2] 6, 9). Organische Säuren (Essigsäure u. s. w.) fällen Albuminlösungen nur bei Gegenwart von Alkalisalzen ($NaCl, Na_2SO_4, KNO_3$). Bei der Oxydation von Albumin mit $KMnO_4$ entsteht sehr wenig Guanidin (F. Lossen, *A.* 201, 369) und eine amorphe Säure (Brücke, *M.* 2, 23, 28, 122).

Nach Aronstein findet sich im Hühnereiweiß, außer dem Albumin, noch in Wasser unlösliches Paraglobulin, das durch die Krystalloïde des Hühnereis in Lösung gehalten wird. Nach Danilewsky (*Ж.* 12, 106) enthält das Hühnereiweiß zwei Proteïnstoffe: α- und β-Albumin. Frische Eier enthalten fast nur α-Albumin mit 2% Schwefel. Es wird aus dem Hühnereiweiß durch das 2—3fache Volumen Wasser gefällt. Der Niederschlag reagirt nicht sauer. Seine Lösung in sehr verdünnten Alkalien ist inaktiv. Beim Erwärmen mit 1—2procentiger Natronlauge und etwas PbO wird nur ein Theil des Schwefels als Schwefelmetall abgeschieden. Salzsäure (von 0,1—0,5%) wirkt selbst bei 40—60° kaum ein.

β-Albumin findet sich in alten Eiern und nimmt beim Aufbewahren derselben zu. Es wird nur durch sehr viel Wasser und einiges Neutralisiren des Alkalis gefällt. Schwefelgehalt: 1,55—1,68%. Leicht löslich in sehr verdünnten Alkalien; die Lösungen sind linksdrehend. Das gefällte β-Albumin reagirt sehr schwach sauer. Löst sich allmählich bei 40—60° in Salzsäure (von 0,1—0,5%). Bleibt α-Albumin einige Zeit mit Natronlauge (von 0,2%) bei 14—16° stehen, so geht es in β-Albumin über, indem gleichzeitig ein Theil α-Albumin zerlegt wird, unter Bildung von Na_2S u. s. w. Durch stärkere Natronlauge (0,2—2%) zerfällt das β-Albumin in Protalbinkörper und Peptone.

Specifisches Gewicht der Albuminlösungen bei 17,5° (Witz, *J.* 1876, 856).

% Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.
1	1,0026	15	1,0384	35	1,0919
3	1,0078	20	1,0515	40	1,1058
5	1,0130	25	1,0644	50	1,1352
10	1,0261	30	1,0780	55	1,1511

(Die obigen Angaben beziehen sich auf Albumin mit 15% hygroskopischer Feuchtigkeit). Analyse der Eier verschiedener Thiere: Valenciennes, Frémy, *J.* 1854, 684. — Analyse des Eidotters: Parke, *Z.* 1868, 157; Farbstoff des Eigelbs: Städeler, *Z.* 1867, 415.

Verbindungen des Albumins mit Basen: Lieberkühn, *J.* 1852, 692. — Verhalten des Albumins gegen Mineralsäuren und Alkalien: Rollet, *J. Th.* 1881, 3. — $K_2O.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man fällt Eiweißlösungen durch conc. Kalilauge und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. — Löst sich in kochendem Wasser und Alkohol mit neutaler Reaktion. Ist, nach dem Trocknen, unlöslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung verhält sich wie eine Caseïnlösung, d. h. sie scheidet beim Erhitzen koagulirtes Albumin in Häuten ab. Durch Essigsäure wird aus dem Kalisalz Albumin gefällt, das sich in überschüssiger Essigsäure löst und aschenfrei ist. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. — $BaO.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2.H_2O$. — $ZnO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — $CuO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — $Ag_2O.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2.H_2O$. — $Ag_2O.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4$ (Fuchs, *Fr.* 9, 397). — Auf der Bildung der unlöslichen Verbindungen mit Kalk u. s. w. beruht die Darstellung von Kitten aus Eiweiß oder frischem Käse und Kalk. — Aus einer angesäuerten Eiweißlösung wird durch $PtCl_4$ ein Niederschlag erhalten, der, bei 50°

getrocknet, konstant 8,1 % Platin enthält (FUCHS, *Fr.* 9, 398). — $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.HCN)_2.PtCy_2$. Kleisterartiger Niederschlag, der sich bald zu Flocken zusammenballt (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 189). Die Zusammensetzung des Niederschlages ist keine konstante (DIAKONOW, *Z.* 1868, 68); durch Waschen wird der Niederschlag zersetzt (FUCHS, *Fr.* 9, 397).

Durch Fällen einer neutralen Albuminlösung mit Kupfersalz erhielt HARNACK (*H.* 5, 200) hellblaugrüne Niederschläge, denen je nachdem Albumin oder Kupfersalz im Ueberschuss angewendet wurde, den Formeln $Cu.C_{204}H_{320}N_{52}O_{66}S_2$ und $Cu_2.C_{204}H_{318}N_{52}O_{66}S_2$ entsprachen. Sie lösten sich sehr leicht in verdünnten Säuren mit hellgrüner Farbe und in Kali oder Soda mit dunkelvioletter Farbe. Aus der Lösung in Soda wurden sie durch Säuren unverändert und frei von anderen Metallen (außer Kupfer) niedergeschlagen. Dem Niederschlage, welchen $PtCl_4$ in Eiweißlösung bewirkt, ertheilt HARNACK die Formel $Pt_2.C_{204}H_{314}N_{52}O_{66}S_2$.

Durch Zusammenbringen einer durch Dialyse gereinigten Albuminlösung mit Säuren entstehen gelatinöse Niederschläge: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2HCl$, — $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2HNO_3$, — $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.H_2SO_4$, — $3C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2H_3PO_4$ (JOHNSON, *J.* 1874, 889). — Essigsaures Albumin: LEHMANN, *Z.* 1866, 413.

Chloraleiweiß. Eiweiß verbindet sich mit Chloralhydrat nach der Gleichung $2C_2HCl_3O.H_2O + C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} - H_2O$ (PERSONNE, *J.* 1874, 507). Nach BYASSON (*J.* 1874, 892) enthält der Niederschlag, welchen Chloral in Eiweißlösungen bewirkt, nur mechanisch beigemengtes Chloral, das durch Alkohol weggewaschen werden kann.

Albumincyanid $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.(CN)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine wässerige Albuminlösung (LOEW, *J. pr.* [2] 16, 63). Nur ein Theil der Verbindung fällt aus, der Rest kann durch Essigsäure niedergeschlagen werden. — Liefert beim Kochen mit Kali NH_3 und Oxalsäure.

Bei längerem Einleiten von Cyan in Albuminlösung fällt die **Verbindung** $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.(CN)_6 + 16H_2O$ aus. Dieselbe löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge wird sie in NH_3, CO_2, Essigsäure und Cyalbidin $C_{78}H_{112}N_{22}SO_{26}$ gespalten. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure und filtrirt kochendheiß. Beim Erkalten scheidet sich Cyalbidin als ein gelbes, in Alkalien lösliches Pulver aus.

Bei sehr langer Einwirkung von Cyan auf Albumin bildet sich außerdem noch **Oxamoïdin** $C_{14}H_{22}N_{11}O_{10}$. Es wird aus den mit Essigsäure versetzten Filtraten von der Darstellung des Albumincyanids durch Verdunsten derselben gewonnen. Es löst sich schwer in Alkohol und kaltem Wasser und giebt beim Kochen mit Natronlauge viel NH_3 und Oxalsäure (LOEW).

Trinitroalbumin $C_{72}H_{109}(NO_2)_3N_{18}SO_{22}$. *Darstellung.* Man trägt trocknes, pulverisirtes Albumin in die 14—16fache Menge höchst concentrirter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure unter Abkühlen ein und wäscht die erhaltene, gelatinöse Masse nach 10—15 Minuten mit Wasser (LOEW, *J. pr.* [2] 5, 433 und Privatmittheilung). — Hellgelb; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit conc. Salzsäure. Liefert ein in Wasser und Alkohol unlösliches, aber in Kalkwasser lösliches Calciumsalz.

Oxytrinitroalbumin $C_{72}H_{108}(NO_2)_3N_{18}SO_{23}$. Entsteht, statt Trinitroalbumin, wenn die Lösung von Albumin in HNO_3, vor dem Verdünnen mit Wasser, einige Stunden stehen bleibt (LOEW). — Dunkelgelbes Pulver; löst sich in Kalkwasser und wird daraus durch Alkohol gefällt. Liefert beim Kochen mit Kalilauge kein K_2S.

Albuminsulfonsäure $C_{72}H_{111}N_{18}SO_{22}(SO_3H)$. *Darstellung.* Man reibt 1 Thl. Albumin mit 15 Thln. Vitriolöl an, wäscht die Masse nach 24 Stunden mit Wasser und dann mit warmem Alkohol, löst endlich in kalter, verdünnter Natronlauge und fällt mit Essigsäure (LOEW, *J. pr.* [2] 3, 185). — Weißes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Natron, äußerst langsam in NH_3.

Hexanitroalbuminsulfonsäure $C_{72}H_{105}(NO_2)_6N_{18}SO_{22}.(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 30 g Albumin in ein Gemisch von 90 ccm rauchender Salpetersäure und 270 ccm Vitriolöl (LOEW). — Gelbes Pulver; unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien mit rother Farbe.

Hexamidoalbuminsulfonsäure $C_{72}H_{105}(NH_2)_6N_{18}SO_{22}(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hexanitroalbuminsulfonsäure mit $(NH_4)_2S$ (LOEW). — Bräunlichgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien. Unlöslich in verdünnter Salzsäure, löslich in concentrirter.

2. **Serumalbumin.** *Vorkommen.* Neben Serumglobulin im Blutserum der Wirbelthiere; im Colostrum, Chylus, der Lymphe, in Transsudaten und pathologischen Cystenflüssigkeiten, im Harn bei Nierenkrankheiten. In den Muskeln (zu 1,7—3,4 %) (DEMANT, *H.* 4, 384). — *Darstellung.* Im Kleinen. Man verdünnt Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit mit dem 20fachen Volumen Wasser und fügt vorsichtig Essigsäure hinzu oder leitet CO_2

ein. Hierdurch wird Serumglobulin (aber nicht vollständig) gefällt. Das Filtrat wird bei 40° eingeengt und durch Dialyse gereinigt, oder man fällt es mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch CO_2. — Durch Magnesiasulfat kann das Serumalbumin vollständig vom Serumglobulin befreit werden (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 2). Man verfährt wie bei der Darstellung des Eieralbumins (S. 2072), nur führt man die Fällungen durch $MgSO_4$ bei 30° und jene durch Na_2SO_4 bei 40° aus. Die durch Dialyse gereinigte Albuminlösung wird durch Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet (STARKE, *J. Th.* 1881, 18). Das so bereitete Albumin hält 0,6—1,8% Asche. — Im Grofsen. Albumin findet eine ausgedehnte Anwendung in der Kattundruckerei zum Befestigen der Farben. Je weniger gefärbt dasselbe ist, um so höher steht es im Werthe. Zu seiner Darstellung filtrirt man geronnenes und zerschnittenes Blut auf Drahtsieben und verdunstet das Filtrat in gelinder Wärme. Natürlich ist das Präparat ein Gemenge von Serumalbumin und -globulin. Je weniger Blutkörperchen, Fibrin u. drgl. in das Filtrat gelangen, um so weniger gefärbt ist das Albumin. Die stark gefärbten Rückstände werden als Dünger verwerthet.

Zusammensetzung.

	DUMAS, CAHOURS (bei 140°)	RÜLING (*A.* 58, 310) (bei 140°)	WEIDENBUSCH (*A.* 61, 376)	BRITTNER	HAMMARSTEN (*J. Th.* 1881, 19 (Pleura- (Pferde- exsudat) blut)
C	53,5	53,1	52,6—53,2	53,5	52,25—53,05
H	7,1	7,0	7,3— 7,0	7,1	6,65— 6,85
N	15,8	—	16,5—15,7	15,6	15,88—16,04
S	—	—	1,6— 1,5	1,3	2,3 — 1,8

Wird aus der wässrigen Lösung nicht gefällt durch CO_2, H_3PO_4, Weinsäure. Concentrirte Salzsäure erzeugt einen im Ueberschusse der Säuren löslichen Niederschlag. Wird durch Alkohol gefällt, nicht aber durch Aether. Die wässrige Lösung ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -56°$ (HAAS); $-62°$ (HOPPE); $-57,27°$ [für Lösungen von Serumalbumin (von Pferden, Rindern, Kaninchen) in salzarmen Flüssigkeiten; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1880, 171]. Für Serumalbumin von Hunden ist $[\alpha]_D = -43,77°$ (FRÉDÉRICQ, *Fr.* 21, 306). Für Serumalbumin von Pferden ist $[\alpha]_D = -60,05°$; für Menschenalbumin (aus Ascites- oder Hydroceleflüssigkeit) $= -62$ bis $-64,59°$ (STARKE). (Dieses verschiedene Drehungsvermögen, dazu der abweichende Schwefelgehalt, veranlafst STARKE das Menschenalbumin für verschieden vom Pferdealbumin zu halten). Eine 1—1,5 procentige, wässrige Lösung von reinem Serumalbumin gerinnt bei etwa 50°; in Gegenwart von 5% NaCl steigt aber die Gerinnungstemperatur auf 75—80° (STARKE). Je verdünnter eine Albuminlösung ist um so höher liegt die Gerinnungstemperatur. Säuren und Salze erniedrigen, Alkalien erhöhen die Koagulationstemperatur. Serumalbumin wird durch Alkohol viel schwerer verändert (unlöslich in Wasser gemacht) als Hühneralbumin (STARKE). — Verhalten des Serumalbumins: EICHWALD, *J.* 1869, 802; PLOSZ, *J.* 1870, 898.

3. **Pflanzenalbumin.** Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen Proteïnstoffe, welche sich in reinem Wasser klar lösen und aus der Lösung beim Erwärmen oder durch Zusatz von wenig Säure sich ausscheiden. Der gefällte Proteïnstoff ist in verdünnter Kalilauge oder Essigsäure unlöslich. In den Hülsenfrüchten und Oelsamen ist er, neben Legumin, enthalten. Wird dieses aus der Lösung ausgefällt, so giebt das Filtrat beim Erhitzen einen Niederschlag von Albumin. Bis jetzt ist Pflanzenalbumin aus Gerste, Maïs, Lupinen, Erbsen und Saubohnen dargestellt worden (RITTHAUSEN). Sehr viel Albumin findet sich im Buchweizen und Ricinussamen. Die Zusammensetzung desselben schwankt aber und auch die Eigenschaften stimmen nicht immer überein. Es ist daher zweifelhaft ob die bis jetzt Pflanzenalbumin genannten Körper immer homogene Körper waren. RITTHAUSEN fand (nach Abzug von 2,6—4,6% Asche) im Albumin aus

	Weizen	Lupinen	Saubohnen	Ricinussamen
C	53,1	52,6	54,3	53,3
H	7,2	7,5	7,2	7,4
N	17,6	17,2	16,4	—
S	1,6	0,8	0,9	—

2. Fibrin.

1. **Blutfibrin** (Fibrinogen). *Vorkommen.* Im Blute und der Lymphe. Das Blut der Reptilien ist reicher an Fibrin als jenes der Warmblüter (RAYNARD, BLANCHARD, *J. Th.* 1880, 379). Im Blute aus dem linken Herzohre eines Krokodils fanden R., B. (*J. Th.*

1881, 166) 7,25 % Fibrin. Scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten ab, sobald sie die lebende Gefäſswand verlassen. Nach HAMMARSTEN (*J. Th.* 1875, 19; 1876, 18) erfolgt die Ausscheidung durch ein Ferment, das sich im Blutserum befindet (AL. SCHMIDT, *J.* 1861, 794; 1877, 914; vrgl. DENIS, *J.* 1861, 795. Das Ferment findet sich im normalen Blute, im lebenden Organismus, doch ist seine Menge bei einem und demselben Thiere zu verschiedenen Zeiten sehr schwankend (BIRK, *J. Th.* 1881, 157). Das venöse Blut ist viel reicher an Ferment als das arterielle. Das Ferment befindet sich im funktionirenden Blute der Fleischfresser in viel gröſserer Menge als in jenem der Pflanzenfresser (BIRK). — *Darstellung* Zur Darstellung von reinem Fibrinogen vermischt man 5 Vol. frischgelassenes Pferdeblut mit 1 Vol. einer gesättigten Bittersalzlösung, filtrirt und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in 8-procentiger Kochsalzlösung und Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung gereinigt. Oder man wäscht ihn mit groſsen Mengen Kochsalzlösung (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1879, 9). — Fribrinogen löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch NaCl oder das Fibrinferment gefällt. [Dieses Ferment erhält man durch Fällen von Blutserum mit dem 12—15fachen Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird, um die mit gefällten Albuminate unlöslich zu machen, erst nach 14 Tagen filtrirt. Wasser entzieht dann dem Niederschlage nur das Ferment (AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 65)]. Wird eine wässrige, etwas NaCl enthaltende, Fibrinogenlösung längere Zeit auf 36—40° erwärmt, so verliert sie die Eigenschaft zu gerinnen, weil dann das Fibrinogen sich (in Paraglobulin?) umgewandelt hat. Bei raschem Erhitzen auf 58—60° gerinnt die Fibrinogenlösung zu einer durchsichtigen Gallerte. Zusammensetzung des Niederschlages: Nr. 3 s. unten. Im Filtrat ist ein bei 64—66° gerinnendes Globulin enthalten (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 12) (Analyse Nr. 4 s. unten).

Die Lösung des Fibrinogens in Salzlösungen wird durch Säuren, selbst durch CO_2, gefällt. Der mit CO_2 erhaltene Niederschlag ist ein in verdünnten Säuren und Alkalien lösliches Albuminat.

Zusammensetzung (im Mittel) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15).

	C	H	N	S
1. Fibrinogen	52,93	6,90	16,66	1,25
2. Fibrin	52,68	6,83	16,91	1,10
3. Unlösliches Spaltungsprodukt	52,46	6,84	16,93	1,24
4. Lösliches Spaltungsprodukt	52,84	6,92	16,25	1,03.

Blutfibrin liefert bei 12stündigem Kochen mit Wasser Hypoxanthin, durch Magenverdauung oder Trypsinverdauung entsteht nur wenig Hypoxanthin (CHITTENDEN, *J.* 1880, 1034). (Koagulirtes Hühnereiweiſs liefert beim Kochen mit Wasser kein Hypoxanthin). Die früheren Angaben über Blutfibrin beziehen sich auf ein mehr oder weniger verunreinigtes Präparat.

Zusammensetzung.

	DUMAS, CAHOURS			RÜLING	BRITTNER	MALY (*J. Th.* 1874, 26).
	Ochs	Hund	Mensch	Ochs		Ochs
C	52,7	52,7	52,8	52,2	52,4	52,5
H	7,0	7,0	7,0	7,1	7,0	7,0
N	16,6	16,6	16,8	—	18,1	17,3
S	—	—	—	—	1,2	—

Durch Dialyse einer mit etwas Blausäure (um Fäulniss zu vermeiden) versetzten Lösung von Fibrin in Kochsalzlösung erhält man ein Gemisch zweier Proteïnkörper. Der eine verhält sich wie Albumin; er scheidet sich beim Erwärmen der Lösung ab und wird durch Mineralsäuren und $HgCl_2$ gefällt. Der koagulirte Albuminkörper hat die Zusammensetzung des Albumins (GAUTIER, *J.* 1874, 889). — Ursachen der Gerinnung des Blutfibrins: AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 57; vrgl. 1874, 122; 1876, 23, 25; EICHWALD, *J.* 1869, 803; MATHIEU, URBAIN, *B.* 7, 1545, 1546; *B.* 8, 1353; GAUTIER, *B.* 8, 700; GLÉNARD, *B.* 8, 1593; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1877, 114.

$(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.HCN)_2.PtCy_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 69).

2. **Pflanzenfibrin** (Kleber). Der wichtigste, stickstoffhaltige Bestandtheile der Cerealien heiſst Kleber. Derselbe wird bereitet durch Vermischen von 10 Thln. (Weizen-) Mehl mit 7—8 Thln. Wasser, halbstündiges Stehenlassen des Teiges und darauf folgendes Waschen und Kneten mit Wasser, zur Entfernung der beigemengten Stärke u. s. w. Der Kleber bleibt dann als zähe, elastische Masse zurück. Haften die Klebertheilchen

nicht genügend zusammen, so zertheilt man den Teig unter Wasser und schüttelt das Gemenge durch ein feines Haarsieb, welches die Stärke durchlässt, die Kleberflocken aber zurückhält. Man wäscht den Kleber so lange, bis das Waschwasser keine Stärke mehr enthält (RITTHAUSEN). — Der Kleber trocknet zu einer hornartigen Masse ein. Er löst sich leicht in sehr verdünnten Säuren, unter Hinterlassung von Stärke, Kleie, Fett u. s. w. Er löst sich sehr wenig in Wasser und gar nicht in Salzlösungen. Durch kochendes Wasser wird der Kleber verändert und zum gröfsten Theile in unlösliche Körper umgewandelt. Beim Kochen von Kleber mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin und Glutaminsäure, aber nur wenig Tyrosin und Asparaginsäure.

Nach RITTHAUSEN besteht der Kleber aus Glutencasein und den drei Fibrinproteïnstoffen: Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin. Wässriger Alkohol nimmt nur die Fibrinproteïnstoffe auf. Diese sind zähe, schleimige Massen, die sich sehr leicht in Alkohol lösen und in Wasser, das wenig Säuren oder Alkalien enthält. In reinem Wasser sind sie wenig löslich.

a. **Glutenfibrin.** *Vorkommen.* Im Weizen, Mais und in der Gerste. — *Darstellung.* Kleber wird mit Alkohol (von 60—80%), in der Kälte, ausgezogen, der Rückstand in Kalilösung (von 0,1%) gelöst, die Lösung durch wenig überschüssige Essigsäure gefällt und der Niederschlag völlig mit Alkohol (von 70%) bei 30—40° erschöpft. Alle alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis im Rückstande ein Alkohol von 40—50% enthalten ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das meiste Glutenfibrin ab; das Filtrat davon liefert, bei weiterem Eindampfen und Abkühlen, wesentlich Mucedin und Gliadin. Den noch feuchten Fibrinniederschlag löst man in absolutem Alkohol, concentrirt die Lösung und fällt mit Aether. Durch wiederholtes Lösen in nicht zu viel warmem Weingeist (von 50—60%) und Abkühlen der Lösung wird das Fibrin gereinigt. Oder: man löst den Fibrinniederschlag in sehr verdünnter Essigsäure und fällt die Lösung fraktionnirt mit Kali; die ersten Niederschläge enthalten das Fibrin. Sie werden durch absoluten Alkohol entwässert und dann über H_2SO_4 getrocknet. — Bräunlichgelbe, zähe, zusammenhängende Masse, die über H_2SO_4 zu spröden, durchscheinenden, hornartigen Platten austrocknet. Wird frisch gefälltes Glutenfibrin direkt an der Luft oder über H_2SO_4 getrocknet, ohne vorher mit absolutem Alkohol behandelt zu sein, so verliert es zum Theil die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Wasser; wird nach längerer Berührung mit Wasser unlöslich in Alkohol, Säuren und Alkalien. Löst sich in heifsem Alkohol von 30—70% und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils wieder ab. Scheidet sich aus diesen Lösungen in dicken, weichen Häuten ab, die, hinweggenommen, sich immer wieder erneuern, beim Umrühren oder Schütteln sich aber immer wieder lösen (Mucedin und Gliadin bilden keine solchen Häute). Glutenfibrin ist beträchtlich löslich in kaltem Alkohol von 80—90%. Diese Lösung wird durch Wasser und Aether gefällt. Auf einer Glasplatte verdunstet, hinterlässt sie das Fibrin als eine dünne, glänzende, biegsame Haut. Geht durch wiederholtes Kochen mit wässrigem Weingeist in die unlösliche Modifikation über. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge und in verdünnter Salz-, Essig- und Weinsäure. Wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure und ebenso im Ammoniak, in welchem es zur durchsichtigen Gallerte aufquillt. Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien niedergeschlagen, selbst wenn die Lösung noch stark sauer ist. Der Niederschlag enthält dann einen Theil der Säure.

Das Glutenfibrin aus Gerste und Mais entspricht ganz jenem aus Weizen, ist aber stickstoffärmer und löst sich in Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1—1,2) viel schwerer als das Weizenfibrin.

	Glutenfibrin aus		
	Weizen	Gerste	Mais
C	54,3	54,6	54,7
H	7,2	7,3	7,5
N	16,9	15,7	15,6
S	1,0	—	0,7

b. **Gliadin** (Pflanzenleim). Findet sich hauptsächlich im Pflanzenkleber. — *Darstellung.* Man entzieht Weizenkleber durch kalten Alkohol Glutenfibrin, löst den Rückstand in Kalilauge (von 0,1%), fällt die Lösung mit Essigsäure und behandelt den Niederschlag bei 30° mit Alkohol von 70—75%. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten Gliadin aus, das man in kalter verdünnter Essigsäure löst, mit Kali fällt und dann nach einander mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt. — Zähschleimige Masse, die, mit Alkohol in Berührung, allmählich fest wird. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in kleiner Menge, in viel gröfserer beim Erhitzen. In wässrigem Alkohol (bis zu 60—70%) viel leichter löslich als in Wasser, sehr wenig löslich in stärkerem Alkohol, unlöslich in absolutem.

Aeufserst leicht löslich in verdünnten Säuren (Salz- und Essigsäure) und Alkalien; sehr wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und in conc. Oxalsäure. Leicht löslich in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2); unlöslich in Salzlösungen. In der Wärme getrocknetes Gliadin ist unlöslich in Alkalien, Säuren u. s. w.

Das Gliadin aus Hafer (KREUSLER, *J. pr.* 107, 17) gleicht ganz dem Gliadin aus Weizen, enthält aber mehr Schwefel. Es ist der schwefelreichste Proteïnkörper des Pflanzenreichs.

	Gliadin aus	
	Weizen	Hafer
C	52,7	52,6
H	7,1	7,6
N	18,0	17,7
S	0,9	1,7

c. **Mucedin.** *Vorkommen.* Im Weizen, Roggen und in der Gerste. — *Darstellung.* Die bei der Darstellung von Glutenfibrin (S. 2077) erhaltenen Niederschläge von Gliadin und Mucedin werden wiederholt in Alkohol von 60% gelöst und die Lösung abgekühlt, wodurch Glutenfibrin ausfällt. Die Filtrate werden durch absoluten Alkohol gefällt und hierdurch das Gliadin in Lösung behalten. — Oder man löst das Gemenge in verdünnter Essigsäure und fällt zunächst durch wenig Kali flockiges Glutenfibrin. Die späteren Niederschläge werden von neuem in Säure gelöst und fraktionnirt durch Kali gefällt, indem man die ersten und letzten Niederschläge beseitigt. Die mittleren Niederschläge werden durch Kali von aller Säure befreit, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Weingeist von 60% gelöst und durch absoluten Alkohol gefällt. — Gelblichweifse, schleimige Masse, die an der Luft oder über H_2SO_4 zu einer spröden Masse eintrocknet. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Gliadin. Leicht löslich in kaltem Alkohol von 60—70% und daraus durch absoluten Alkohol in bröckligen Massen fällbar (charakteristisch). Leicht löslich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien.

	Mucedin aus		
	Weizen	Roggen	Gerste
C	54,1	53,6	54,0
H	6,9	6,8	7,0
N	16,6	16,8	17,0
S	0,9	0,5	0,7

3. Caseïn. Während man früher die Proteïnstoffe in der Milch aller Säugethiere für indentisch hielt und Caseïn nannte, zeigen neuere Untersuchungen, dafs in der Frauenmilch andere Proteïnstoffe enthalten sind wie in der Kuhmilch. So wird z. B. in der Kuhmilch durch verdünnte Salzsäure alles Proteïn niedergeschlagen, nicht aber in der Frauenmilch. Auch durch Fällen der kochenden Frauenmilch durch Essigsäure oder Fällen der heifsen, angesäuerten Milch mit Glaubersalz werden nicht alle Proteïnstoffe gefällt (NENCKI, *B.* 8, 1046). Dagegen kann durch Digeriren mit Gyps (HAIDLEN, *A.* 45, 275) oder durch Tannin (L. LIEBERMANN, *J. Th.* 1875, 122) alles Proteïn der Frauenmilch niedergeschlagen werden. Da sich das Caseïn durch Lösungsmittel in verschiedene Körper spalten lässt, so ist es ein Gemisch von Albuminaten. Beim Kochen der Milch scheidet sich nur ein kleiner Theil der Proteïnstoffe als Haut ab; wird diese entfernt, so entsteht bei weiterem Kochen eine neue Haut. Man hat aus diesem Verhalten gefolgert, dafs in der Milch das Caseïn an Alkali gebunden sei (s. Albumin S. 2073). Nach A. SCHMIDT, (*J. Th.* 1874, 155) lässt sich aus der Milch durch Dialyse eine völlig alkalifreie Caseïnlösung herstellen, welche durch Ansäuren ganz gefällt wird. Demnach wäre das „Caseïn" kein Alkalialbuminat.

1. **Caseïn der Kuhmilch.** Die Milch besteht aus einer wässrigen Lösung von Milchzucker, Caseïn und Salzen, in welcher Fetttropfen emulsionsartig vertheilt sind. Beim Stehen der Milch erheben sich die Fetttropfen an die Oberfläche der Milch und bilden den Rahm. Frische Milch zeigt eine „amphotere" Reaktion, d. h. sie reagirt zugleich alkalisch und sauer, indem sie blaues Lackmuspapier röthet und geröthetes Papier bläut (SOXHLET, *J. pr.* [2] 6, 14). Diese Reaktion wird auf die Anwesenheit verschiedener Alkaliphosphate (Me_2HPO_4, MeH_2PO_4) zurückgeführt. Nach HEINTZ (*J. pr.* [2] 6, 374) beruht die amphotere Reaktion darauf, dafs blaues oder rothes Lackmuspapier beide Male violett gefärbt wird. Während LAMI (*J. Th.* 1879, 140) die Milch fast immer alkalisch und nur ausnahmsweise sauer reagirend fand, soll nach MARCHAND (*J. Th.* 1879, 137) die Milch fast regelmäfsig freie Milchsäure enthalten (im Liter 0,82—2,92 g).

Beim Stehen der Milch heben sich die Fetttheilchen an die Oberfläche und bilden den Rahm. Da man durch Aether direkt nicht alles Milchfett ausziehen kann, sondern dies erst nach Zusatz von Alkali erreicht, so wird häufig angenommen, dass die Fetttheile der Milch von einer Hülle umgeben sind, die beim Buttern zerrissen wird. Nach Soxhlet (*J. Th.* 1876, 111) enthält die Milch flüssige Fettkügelchen, die beim Buttern oder durch Abkühlen unter 0° starr werden.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch hängt ab vom Futter, der Jahreszeit, der Temperatur des Stalles, der Race, dem Alter und Gesundheitszustande der Kühe und der Zeit des Kalbens (Macadam, *J.* 1875, 873). Spec. Gew. der Milch = 1,03118 (Mittagsmilch), = 1,03199 (Morgenmilch, bei Schlempefütterung) (Friedländer, Schrodt, Schmöger, *J. Th.* 1880, 215). Sie enthält mindestens 11% feste Bestandtheile, mindestens 2% Fett (die Mittagsmilch ist reicher an Fett als die Morgen- oder Abendmilch — Fr., Schr., Schm.) und 0,65% Asche (Macadam). Zusammensetzung der Milch: 1) Cameron, *J.* 1875, 874; 2) Gerber, *Bl.* 23, 342; 3) Fleischmann, *J.* 1877, 1184; 4) Marchand, *J. Th.* 1879, 137; 5) Wynter, *J. Th.* 1879, 138.

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	87,0	86,2	87,6	—	—
Fett	4,0	4,2	4,0	3,8	3,5
Caseïn	4,1	4,4	3,4	2,5	4,8
Zucker	4,3	4,3	4,3	5,2	4,0
Asche	0,62	0,9	0,7	0,8	0,7
Spec. Gew.	1,0262.				

Analysen von morgens und abends gemolkener Milch in den verschiedenen Monaten des Jahres: Voelcker, *J.* 1875, 874; Milchergiebigkeit bei Kühen verschiedenen Schlages: Fleischmann, *J. Th.* 1880, 217. Reaktionen der gekochten und ungekochten Milch: Arnold, *J. Th.* 1881, 167. Nach Vieth hat die Milch ein spec. Gew. = 1,031 und enthält 2,8—4,5% Fett (*J.* 1877, 1185). Die 3,5% Milchfett bestehen nach Wynter aus 1,477 Oleïn, —1,750 Palmitin und Stearin, —0,27 Butyrin, —0,003% Caproïn und Caprylin. Die 0,7% Asche setzen sich zusammen aus: K_2O — 0,1228; Na_2O — 0,0868; CaO — 0,1608; Fe_2O_3 — 0,0005; P_2O_5 — 0,1922; Cl — 0,1146; MgO — 0,0243. — Nencki (*B.* 8, 1048) fand in der Milch 3,5% Caseïn. Bleibt Milch sich selbst überlassen, so gerinnt sie, d. h. es wird das Caseïn ausgefällt. Die Gerinnung beruht auf der Entstehung von Milchsäure aus Milchzucker. Wird der Milchzucker aus der Milch entfernt, so wird die Gerinnung verhindert (Al. Schmidt, *J. Th.* 1874, 157). — Das Caseïn wird durch die Schleimhaut des vierten Kälbermagens ausgefällt (Käsebereitung) und zwar durch ein in der Haut befindliches Ferment (Lab) (Hammarsten, *J. Th.* 1872, 119; Al. Schmidt, *J.* 1874, 159). Man erhält das Ferment durch Behandeln der Schleimhaut eines Labmagens mit 150—200 ccm angesäuertem Wasser (0,1—0,2% HCl enthaltend). Es geht hierbei auch das Pepsin der Schleimhaut in Lösung, aber durch partielles Fällen mit $MgCO_3$ oder Bleizuckerlösung kann das Pepsin zunächst niedergeschlagen werden (Hammarsten). Auch durch Glycerin kann das Ferment ausgezogen und durch Alkohol gefällt werden (Hammarsten, *J. Th.* 1877, 165; vrgl. Wittich, *J. pr.* [2] 2, 139). 1 Thl. von diesem Ferment („Lab") vermag 400000—800000 Thle. Caseïn zu koaguliren. Das „reine Lab" giebt mit Salpetersäure nicht die Xanthoproteïnreaktion; seine Lösung in Wasser gerinnt nicht beim Erhitzen und wird nicht gefällt durch Alkohol oder Bleiessig. Im unreinen Zustande wird aber das Ferment durch Alkohol und Bleisalze gefällt. Es diffundirt nicht durch Pergamentpapier und wirkt nicht verdauend auf Eiweiß (Unterschied von Pepsin). Von festen Alkalien wird es sehr leicht zersetzt. Es vermag nicht Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln. Für die Fällung von Caseïn durch Lab ist die Gegenwart gewisser Salze nothwendig, wie Calciumphosphat (Hammarsten, *J. Th.* 1874, 135). Doch kann hierbei die Phosphorsäure auch durch CO_2 und H_2SO_4, der Kalk durch MgO oder BaO ersetzt werden (Lundberg, *J. Th.* 1876, 11). Sehr günstig wirkt auf die Labgerinnung $CaCl_2$ (Hammarsten, *J. Th.* 1877, 166). Die Fällung durch Lab ist nicht charakteristisch für das Caseïn. Auch Alkalialbuminatlösungen, denen Milchzucker zugesetzt ist, gerinnen durch Lab. Doch fand Hammarsten, dass das reine Labferment diese Gerinnung nicht bewirkt (*J. Th.* 1872, 123). Das Caseïn kann auch durch Hitze gefällt werden, nur muss dazu die (reine) Caseïnlösung oder auch die Milch auf 130 bis 150° erhitzt werden (Hammarsten, *J. Th.* 1874, 154).

Bei der Gerinnung des Caseïns durch Lab fällt „reiner Käse" fast unlöslich nieder; im Filtrat bleibt, in sehr geringer Menge, das peptonähnliche Molkeneiweiß. Zur Trennung beider fällt man eine calciumphosphathaltige Lösung von Caseïn (oder eine Lösung von Caseïn in Na_2HPO_4 oder in möglichst wenig Alkali) mit Lab, erhitzt

das Filtrat zum Sieden und fällt die filtrirte und stark eingedampfte Flüssigkeit mit viel Alkohol von 96%. Das gefällte Molkeneiweiſs wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (KÖSTER, *J. Th.* 1881, 15). Es hält dann noch 7,5—8,3% Asche. Zusammensetzung (auf aschenfreie Substanz berechnet): C = 50,4: H = 7,0; N = 13,4%.

Der „reine Käse ist in Alkalien und Säuren sehr leicht löslich. Es vermag nicht so groſse Mengen Calciumphosphat in Lösung zu halten wie das Caseïn, von welchem er sich auch noch dadurch sehr bestimmt unterscheidet, dass seine Lösungen durch Lab nicht gerinnen.

Nach SELMI (*J. Th.* 1874, 172), MUSSO und MENOZZI (*J. Th.* 1878, 139) soll die Milch zwei Albuminate enthalten. HAMMARSTEN (*J. Th.* 1875, 119) fand nur ein Albuminat und wird dasselbe durch Lab völlig ausgefällt. Zur Reindarstellung desselben wird Milch mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und dann mit so viel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 0,075—0,10% Säure enthält. Der Niederschlag wird durch Zerreiben unter Wasser gereinigt, dann sofort in sehr verdünnter Kalilösung aufgenommen und wieder durch Essigsäure gefällt. Das mit Wasser gewaschene Caseïn wird endlich mit Alkohol (von 97%) fein zerrieben, abfiltrirt und mit Aether gewaschen (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1877, 159). Zusammensetzung: C = 53,0; H = 7,1; N = 15,7% (KÖSTER, *J. Th.* 1881, 15).

Das gereinigte Caseïn ist ein schneeweiſses, absolut aschefreies Pulver. Es röthet stark blaues Lackmuspapier, löst sich aber nur spurenweise in Wasser. Löst sich in Alkalien und in Wasser, dem Calciumcarbonat zugesetzt ist. Wird aus den Lösungen durch Säuren und durch Lab gefällt. In Gegenwart von Salzen (NaCl und besonders Natriumacetat) ist die Fällung durch Säuren keine vollständige. Nach MAKRIS (*J. Th.* 1876, 115) besteht reines Caseïn aus C = 53,6%; H = 7,4%; N = 14,2%.

Nach DANILEWSKY und RADENHAUSEN (*Ж.* 13, 97; *J. Th.* 1880, 186) finden sich zahlreiche Proteïnkörper in der Milch. Fällt man Milch mit Säure (oder mit Alkohol), so wird Caseïn niedergeschlagen, welches die Butterkügelchen mit einschlieſst und daher noch das Nucleïn der Butterkügelchen beigemengt enthält. Das Caseïn selbst besteht aus einem innigen Gemenge von Caseoprotalbin und Caseoalbumin. Im Filtrat von Caseïn — also in den Molken — sind, neben einer kleinen Menge Orroproteïn, noch Syntoprotalbin, Syntogen, Pepton und Pseudopepton enthalten.

a. **Caseïn.** *Darstellung.* Man fällt Milch durch Essigsäure, vertheilt den gut mit Wasser gewaschenen Niederschlag in sehr verdünntem Ammoniak und filtrirt vom ungelösten Nucleïn und Fett ab. Die Flüssigkeit wird wiederholt filtrirt, bis sie klar durchgeht und dann mit verd. Salzsäure gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether. — Das reine Caseïn röthet Lackmuspapier. Es löst sich leicht in Alkalilösungen (von 0,1%). In Säuren (von 0,01%) löst es sich zur trüben Lösung. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich. In Alkalisalzen mit alkalischer Reaktion löst es sich langsam. Zerfällt beim Behandeln mit kochendem Alkohol (von 50%) in Caseoprotalbin und Caseoalbumin. Hält 1,1—1,2° Schwefel und liefert beim Kochen mit 2procentiger Natronlauge und PbO leicht Schwefelmetalle. Aschehaltig; die Asche hält Phosphorsäure und Kalk, aber kein Eisen. Wird von Pankreatin und etwas Alkali leicht und vollständig peptonisirt und gelöst.

b. **Caseoprotalbin.** Das „Caseïn" besteht bis zu $^1/_8$ aus Caseoprotalbin. Man erhält diesen Körper durch Auskochen des „Caseïns" mit Alkohol (von 50%) und starkes Abkühlen der Lösung. Caseoprotalbin scheidet sich dann in schneeweiſsen Flocken ab. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber vollständig und mit saurer Reaktion in Alkohol von 45—55%. Auch das feste Caseoprotalbin röthet stark Lackmuspapier und neutralisirt, ganz wie das Caseïn, eine ansehnliche Menge Alkali. Es ist aschenfrei und hält 1,1% Schwefel; beim Kochen mit Natronlauge (von 2%) und etwas PbO bildet es kein Schwefelmetall. Es löst sich leicht und vollständig in Alkalien (von 0,1%), Säuren (von 0,1%) und alkalisch reagirenden Alkalisalzen. Es kann sehr leicht, sogar aus rohem (nucleïnhaltigem) Caseïn, durch Auskochen mit Alkohol (von 50%) erhalten werden. Es koagulirt nicht und verliert auch nicht seine Löslichkeit durch Kochen mit Wasser oder Alkohol (Unterschied von Caseïn und Caseoalbumin).

c. **Caseoalbumin.** Durch das wiederholte Auskochen von Caseïn mit Weingeist bleibt das Caseoalbumin im koagulirten Zustande zurück. Um es in löslicher Form zu erhalten, wird gereinigtes „Caseïn" in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit verd. Essigsäure, bis zur Trübung, versetzt und dann Alkohol zugegeben, bis ein flockiger Niederschlag von Caseoalbumin entsteht. Dieser wird durch Lösen in Natron und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Caseoalbumin reagirt kaum sauer und neutralisirt nicht Alkalien. Löst sich leicht und vollständig in Alkalien von (0,1%); löst sich trübe in Säuren (von 0,1%). Ist aschehaltig; die Asche enthält Phosphorsäure und Kalk.

Hält 1,2 $^0/_0$ Schwefel; liefert beim Kochen mit Natronlauge und PbO leicht Schwefelmetall. — Bleibt Caseoalbumin längere Zeit mit 1 proc. Natronlauge stehen, so geht es, unter Verlust von Phosphorsäure und Kalk, in Caseoprotalbin über und umgekehrt kann Caseoprotalbin, durch Lösen in Kalkwasser und Fällen mit Phosphorsäure, in Caseoalbumin umgewandelt werden. Bei der Labgerinnung wird Caseoalbumin abgeschieden und zwar ausschliefslich auf Kosten des Caseoprotalbins, das hierbei Phosphorsäure und Kalk aufnimmt. Lab wirkt nur auf Caseoprotalbin.

Bleibt Eieralbumin so lange mit Natron in Berührung, bis ein Theil desselben in Protalbin umgewandelt ist, so wird aus der Lösung durch Essigsäure ein Körper gefällt, der sich ganz wie „Caseïn" verhält, nur enthält dieses „künstliche Caseïn" etwas mehr Schwefel als das Milchcaseïn (DANILEWSKY, *Ж.* 12, 170).

d. **Orroproteïn.** Findet sich in sehr kleiner Menge in den Molken. — Zu seiner Darstellung wird Milch mit Phosphorsäure gefällt und das Filtrat mit Kalk bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Den mit Wasser gewaschenen Kalkniederschlag behandelt man mit Natronlauge (von 0,1 $^0/_0$), welche mit $^1/_8$—$^1/_7$ Vol. Alkohol versetzt ist. Den alkalischen Auszug versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, verdunstet die Lösung bis auf $^1/_4$—$^1/_5$ des Volumens, giebt dann noch Essigsäure hinzu und fällt mit Alkohol. Der Niederschlag wird mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen. — Orroproteïn röthet nicht Lackmus und löst sich nicht in kochendem Alkohol. Giebt nur eine schwache Xanthoproteïnreaktion. Hält 0,6 $^0/_0$ Asche (mit Phosphorsäure, Kalk und sehr wenig Eisen) und 1,0 $^0/_0$ Schwefel. Scheidet beim Kochen mit Natronlauge (von 2 $^0/_0$) kein Schwefelmetall ab. Verhält sich im allgemeinen ähnlich wie Chondrin.

COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 641) haben folgende Caseïnsalze dargestellt, zu welchen sie aus Milch, durch Essigsäure, gefälltes Caseïn benutzten. Sie halten dasselbe für schwefelfrei und geben ihm die Formel (Cas =) $C_{108}H_{194}N_{28}O_{29}$. — Cas.2MgO + $4H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Caseïn mit MgO und Wasser und Fällen der Lösung mit Alkohol. — Cas.5CaO + $4H_2O$. — Cas.BaO + $4H_2O$. — Cas.2ZnO + $7K_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von ZnO in einer Lösung von Caseïn in Kali und Fällen mit Alkohol. — Cas. 3CuO.$2NH_3$ + H_2O. — Cas.2CuO.$5Na_2O$. Eine Lösung von Caseïn in Natron löst $Cu(OH)_2$ mit violetter Farbe; absoluter Alkohol fällt aus der Lösung das Doppelsalz. — Cas.CuO.$6K_2O$. — Cas.2MgO.CuO. — Cas.3CuO.6CaO. — Cas.3CuO.4BaO + $7H_2O$. — Cas.Ag_2O. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3.

Mit Säuren haben COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 415) folgende Verbindungen dargtesellt, durch Eingiefsen einer alkalischen Caseïnlösung in überschüssige verdünnte Säure. — Cas.2HCl. — Cas.$PtCl_4$. — Cas.2HCl.$PtCl_4$. — Cas.N_2O_5 + $8H_2O$. — Cas.H_2SO_4 + $3H_2O$. — Cas.SO_3.2HCl.$PtCl_4$ + $4H_2O$. — Cas.P_2O_5 + $4H_2O$. — Cas.As_2O_5 + $8H_2O$. Cas.CrO_3 + $8H_2O$. — Oxalat. Cas.C_2O_3 + $5H_2O$.

$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$.2HCy.$PtCy_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 190; vrgl. dagegen: DIAKONOW, *Z.* 1868, 68).

Käse. Als Käse bezeichnet man ein Fäulnissprodukt des Caseïns. Das Caseïn wird durch Säure (freiwillige Säuerung der Milch) oder durch Lab abgeschieden. Je nachdem man abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch anwendet, erhält man „mageren" oder „fetten" Käse. Das geronnene Caseïn wird möglichst gut abgepresst, in Formen gebracht und nach dem Einsalzen zum „Reifen" hingestellt. Das mit Lab gefällte Caseïn „reift" langsamer als das durch Säure gefällte Caseïn. Die vom Caseïn abgepresste Flüssigkeit heifst Molke. Sie dient, unter anderem, zur Darstellung von Milchzucker. — Beim Reifen des Roquefortkäses (dem verschimmeltes Brot zugesetzt wird) entweicht zunächst Wasser und dann tritt eine Zersetzung (Fäulniss) der Albuminate ein. Eine Umwandlung der Albuminate in Fett findet hierbei nicht statt (SIEBER, *J. pr.* [2] 21, 218; O. KELLNER, *J. Th.* 1880, 43).

Milch verschiedener Abstammung. Frauenmilch. Analysen: 1) GERBER, *J. Th.* 1875, 315; 2) CHRISTEN, *J. Th.* 1877, 171; 3) MARCHAND, *J. Th.* 1879, 133.

	1.							2.	3.
Spec. Gew.	1,027	1,031	1,029	1,028	1,031	1,0215	Mittel		
Tage n. d. Geburt	50	74	77	48	60	170			
Wasser	88,0	86,2	84,9	86,6	87,6	93,2	89,1	87,2	87,3
Albuminate	1,6	2,8	2,7	2,0	2,0	1,1	1,8	1,9	1,7
Zucker	7,0	6,0	6,4	6,5	6,3	3,5	5,4	6,0	7,1
Fett	2,9	4,5	5,2	4,6	3,4	2,2	3,3	4,3	3,7
Salze	0,3	0,4	0,8	0,2	0,7	0,1	0,4	0,3	0,2

BIEDERT (*J. Th.* 1874, 164) fand in der Frauenmilch: 1,5—2,4 $^0/_0$ Caseïn und 3,8 bis

4,4% Fett; NENCKI (*B.* 8, 1047) fand 2,5% Caseïn; MAKRIS (*J. Th.* 1876, 119): 3,0—5,6% Caseïn. Das Caseïn der Frauenmilch hält C = 52,35%; H = 7,27%; N = 14,65%, ist also kohlenstoffreicher als Kuhcaseïn (MAKRIS). Nach BIEDERT ist Frauencaseïn in Säuren und Salzen leichter löslich als Kuhcaseïn; es ist jedenfalls von diesem verschieden. Es enthält, außer Caseoprotalbin und Caseoalbmin, noch etwas Protalborangin und Protalbroseïn (DANILEWSKY, *Ж.* 12, 171).

Schafmilch. Enthält mehr Trockensubstanz, Fett und Albuminate als Kuhmilch. Das Fett der Schafmilch hält 85,85—85,90% nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Fettsäuren (WEISKE, KENNEPOHL, *J. Th.* 1881, 188). — Schafmilch enthält: Wasser 75,0—86,7%; Fett 2,16—12,78%; Caseïn 4,31—6,58%; Milchzucker 4,0—6,57%; Asche 0,79—1,2% (VÖLKER, *J. Th.* 1881, 168).

Stutenmilch. Analysen: 1) SCHRODT, *J. Th.* 1878, 151; 2) MOSER, SOXHLET, *J. Th.* 1878, 152 (tatarische Stuten); 3) CAMERON, *J.* 1875, 875.

	1.	2.	3.
Wasser	91,15	92,49	90,31
Caseïn	1,5	1,7	1,95
Fett	1,3	0,65	1,06
Zucker	5,75	4,72	6,29
Salze	0,37	0,29	0,4

Das Stutencaseïn ist mit dem Frauencaseïn zwar nicht identisch, steht demselben aber, in seinem chemischen Verhalten, sehr nahe (LANGGAARD, *J. Th.* 1875, 121).

Zusammensetzung der Milch von Schweinen: CAMERON, *J.* 1875, 875 und von Ziegen: 1. BOWREY, *J.* 1877, 1185; 2. VÖLKER, *J. Th.* 1881, 168:

	Schwein	Ziege 1	Ziege 2
Wasser	81,76	82—83	82,02—84,48
Fett	5,83	8	6,11— 7,34
Albuminate	6,18	—	3,19— 4,67
Zucker	5,34	—	4,68— 5,28
Salze	0,9	—	0,77— 1,01

2. **Pflanzencaseïn.** Zu den Pflanzencaseïnen gehören das Legumin, Conglutin und Glutencaseïn. Diese Proteïnstoffe sind höchstens spurenweise in Wasser löslich, leicht aber in sehr verdünnter Kalilauge und in alkalisch reagirenden Alkalisalzen. Sie werden aus diesen Lösungen durch Säuren und durch Lab gefällt (DUMAS, CAHOURS). Sie enthalten stets Phosphorsäure und unterscheiden sich von den Kleberproteïnstoffen dadurch, dafs sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Asparaginsäure und Glutaminsäure, aber weniger als die Kleberproteïnstoffe liefern (RITTHAUSEN). (Vrgl. Pflanzenglobulin S. 2085.)

Erbsen-„Legumin" liefert beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ (besonders Alanin), weniger $C_5H_{11}NO_2$) und viel Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ (besonders $C_7H_{14}N_2O_4$) (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 47).

a. **Legumin.** *Vorkommen.* In den Leguminosen. — *Darstellung.* Man übergiefst die zerkleinerten und mit Wasser angerührten Samen (Erbsen, Bohnen) mit Kalilösung (von 0,1%) bis die Lösung, nach heftigem Schütteln, bleibend alkalisch reagirt. Man lässt die Lösung sich möglichst abklären und versetzt sie dann mit sehr verdünnter Essigsäure, bis ein flockiger Niederschlag entsteht, den man durch Decantation mit Wasser wäscht und dann auf einem Filter nach einander mit Alkohol von 50—60% und dann mit stärkerem (zuletzt mit Alkohol von 90%) wäscht. Der Niederschlag wird endlich mit Aether und dann mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. — Löst sich langsam aber vollständig in Kalilösung von 0,1—0,2%. Die Lösung, mit 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und einigen Tropfen Kalilösung versetzt, giebt eine klare, violette oder violettrothe Lösung. Das trockne Legumin ist eine brüchige oder pulverig-körnige Masse. Spec. Gew. des Erbsenlegumins = 1,285—1,360. Löst sich in beträchtlicher Quantität, doch stets trübe, in basisch-phosphorsauren Alkalien. Löst sich etwas in verdünnter Salzsäure und Essigsäure, beträchtlich in conc. Essigsäure. Verliert beim Kochen mit Wasser die Löslichkeit in Alkalien und Säuren. Kann durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht phosphorfrei erhalten werden. Giebt beim Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) eine klare, tief braungelbe oder braunrothe Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin, wenig Glutaminsäure und viel Asparaginsäure.

	Legumin aus Erbsen, Linsen, Wicken	Bohnen	Hafer
C	51,5	51,5	51,6
H	7,0	7,0	7,5
N	16,8	14,7	17,2
S	0,40	0,45	0,8

Das Legumin aus Hafer verhält sich ganz wie das Legumin aus Leguminosen. Beim Kochen mit Wasser löst es sich nicht, quillt aber darin stark auf (KREUSLER, s. *Ritthausen*, Eiweiſskörper). Das „Legumin" aus Erbsen und Saubohnen enthält offenbar Conglutin beigemengt (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 225).

b. **Conglutin.** *Vorkommen.* In Lupinen und Mandeln, Pfirsichkernen; auch in Erbsen und Saubohnen. Im Rettigsamen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 272). — Kann aus Mandeln durch reines Wasser, aus den Lupinen nur durch kalihaltiges Wasser ausgezogen werden. Die Lösungen werden mit Essigsäure gefällt. — Ist frisch gefällt dichter und klebriger als Legumin. Das durch Alkohol entwässerte Conglutin ist fast körnig. In Wasser wenig, aber doch leichter löslich als Legumin. Sehr leicht löslich in alkalihaltigem Wasser; ziemlich löslich in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure und daraus beim Neutralisiren fällbar. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin, Tyrosin und zweimal mehr Glutaminsäure als Asparaginsäure. Lässt sich nicht phosphorsäurefrei darstellen.

Conglutin aus	süſsen Mandeln	bitteren Mandeln	gelben Lupinen	blauen Lupinen
C	50,2	50,6	50,8	50,6
H	6,8	6,9	6,9	7,0
N	18,4	18,0	18,4	16,7
S	0,5	0,4	0,9	0,5

Das Conglutin aus Lupinen ist identisch mit dem aus Erdnüssen. Davon verschieden ist aber das Conglutin aus Mandeln, Haselnüssen und Pfirsichkernen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 223). Das Conglutin aus Mandeln u. s. w. wird aus der Lösung in NaCl durch Wasser nicht gefällt, wohl aber jenes aus Lupinen.

c. **Glutencaseïn.** *Vorkommen.* Hauptsächlich in den Gräsern. — *Darstellung.* Man rührt Weizenmehl mit Wasser zum Teig an, wäscht die beigemengte Stärke aus, löst den zurückbleibenden Kleber in kalihaltigem Wasser und fällt die Lösung mit Essigsäure. Der Niederschlag wird erst mit Alkohol von 60—70%, dann mit Alkohol von 80—85% kalt extrahirt, hierauf bei 3—6° in Kalilösung (von 0,2%) gelöst und mit Essigsäure niedergeschlagen. Das gefällte Glutencaseïn wird durch Decantation mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol von 70% bei 30—40° extrahirt und endlich mit absolutem Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. — Frisch gefälltes Glutencaseïn (aus Weizen) bildet grauweiſse, käsig-schleimige Flocken; nach dem Trocknen ist es eine erdige, nicht hornartige Masse. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem, wässrigem Weingeist und in Essigsäure. Quillt in Essigsäure zu einer durchsichtigen, steifen Gallerte auf. Roggenglutencaseïn ist in sehr verdünnter Essigsäure leichter löslich als Weizenglutencaseïn. Beide Glutencaseïne lösen sich vollständig in kalihaltigem Wasser; NH_3 löst Roggenglutencaseïn völlig, Weizenglutencaseïn aber nur theilweise. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel Glutaminsäure und nur sehr wenig Asparaginsäure.

Glutencaseïn aus	Weizen	Spelz	Buchweizen
C	52,9	51,0	50,2
H	7,0	6,7	6,8
N	17,1	17,3	17,4
S	1,9	0,9	1,5

Zusammensetzung der Proteïnstoffe aus Haselnüssen, Wallnüssen, Candlnuts (von Aleurites triloba): RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 257.

4. **Amyloïde Substanz.** Findet sich nur in pathologischen Fällen (in degenerirter Milz u. s. w.) VIRCHOW, *J.* 1859, 615; C. SCHMIDT, *A.* 110, 250). — *Darstellung.* Zerkleinerte, von Bindegeweben befreite, degenerirte Leber wird mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, dann mit salzsaurer Pepsinlösung gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit Baryt behandelt Hierbei bleibt die amyloïde Substanz ungelöst (RUDNEW, KÜHNE, *J. Th.* 1873, 31). — Wird

durch Jod violett, durch Jod und Schwefelsäure violettroth gefärbt. Hat die Zusammensetzung der Albuminate. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin, aber weder Glutaminsäure noch Asparaginsäure (MODRZEJEWSKI, *J. Th.* 1873, 31).

5. Globuline. Als Globuline bezeichnet HOPPE-SEYLER (s. dessen physiologische Chemie S. 75) Albuminate, die in verdünnten Lösungen neutraler Alkalisalze (NaCl) völlig löslich sind und daraus durch Wasser gefällt werden. Bei längerer Berührung mit Wasser, rascher bei Gegenwart von Säuren und Alkalien, verlieren sie die Löslichkeit in Alkalisalzen und wandeln sich in Körper um, welche ganz den koagulirten Albuminaten gleichen.

Thierische Globuline (WEYL, *H.* 1, 72). 1. **Vitellin.** *Vorkommen.* Im Hühnerei. — *Darstellung.* Das Gelbe des Eies wird mit Aether behandelt, das Ungelöste mit Kochsalzlösung (von 10%) ausgezogen und die Lösung mit Wasser gefällt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser. — Löst sich in Kochsalzlösung von jeder Concentration. Die Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung gerinnt bei 75° (70—80°); eine Lösung in Kali koagulirt aber selbst bei 100° nicht. Löst sich in einprocentiger Sodalösung; die Lösung wird durch Wasser nur unvollständig, reichlicher durch CO_2 gefällt. — Platincyanürdoppelsalz des Vitellins: SCHWARZENBACH, *A.* 144, 64.

Dem Vitellin sehr ähnliche Körper sind im Chylus (HOPPE), Fruchtwasser (WEYL) und in der Krystalllinse des Rindes (HOPPE; LAPTSCHINSKY, *J. Th.* 1876, 218) aufgefunden worden.

Verbindung $C_5H_{15}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei 14tägigem Stehen von 154 Thln. Vitellin mit einer wässrigen Lösung von 100 Thln. Kali (THEILE, *J.* 1868, 706). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Verbindet sich mit HCl. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberoxydulnitrat und $HgCl_2$; wird gefällt durch Quecksilberoxydnitrat.

Wie es scheint entsteht derselbe Körper, neben Leucin und Tyrosin, beim Behandeln von Albuminaten mit verd. Salz- oder Schwefelsäure (BOPP, *A.* 69, 29). — Ein ganz ähnlicher Körper ist von STAEDELER und FRERICHS (*J.* 1856, 703) im Harn, bei akuter Leberatrophie, beobachtet worden.

2. **Myosin** (Muskelfibrin). *Vorkommen.* Ist der Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhaltes (KÜHNE, *J.* 1864, 618). — *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Syntonin in Kalkwasser (DANILEWSKY, *H.* 5, 180). — *Darstellung.* Die zerkleinerten, mit Wasser gewaschenen Muskeln werden ausgepresst, mit einer Salmiaklösung (von 10—20%) ausgezogen und die Lösung durch Wasser oder festes Kochsalz gefällt (DANILEWSKY, *H.* 5, 158). — Man vertheilt zerkleinerte, mit wenig Wasser angerührte Muskelmasse in zwei gleiche Theile, versetzt den einen Theil so lange mit verdünnter Salzsäure bis die Lösung (mit Tropäolin 00) eine deutlich saure Reaktion zeigt. Dann wird der andere Theil Muskelmasse hinzugefügt, die Masse stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat mit Soda oder Kalkwasser gefällt (DANILEWSKY). — Verhalten: DANILEWSKY; HOPPE, *J.* 1864, 618. — Unlöslich in Wasser und in gesättigter Kochsalzlösung; löslich in 10procentiger Kochsalzlösung und noch leichter in Salmiaklösung; löslich in verdünnten Alkalien. Leicht löslich in schwacher Salzsäure (4 ccm rauchende Säure auf 1 l Wasser) und daraus durch Alkalien oder Erden fällbar. Die gesättigte Lösung in 10proc. Kochsalzlösung gerinnt bei 55—60°. Wird aus seinen Lösungen durch Wasser allein schwerer ausgefällt als Vitellin. Das durch Erhitzen seiner Lösung (in NH_4Cl) gefällte Myosin verbindet sich direkt mit Säuren, aber nicht mit Alkalien. Es wird von angesäuerter Pepsinlösung rasch und vollständig, von alkalischer Trypsinlösung langsam und unvollständig peptonisirt. Die Lösung des Myosins in salzsäurehaltigem Wasser hält sich lange unverändert, gröfsere Mengen Säure bewirken aber rasch Umwandlung in Syntonin, namentlich bei gleichzeitigem Erwärmen auf 55°. Durch Erhitzen oder Behandeln mit viel Wasser wird das Myosin unlöslich in NaCl und NH_4Cl. Myosin ist schwefelhaltig. Bei der Koagulation des Myosins (durch heifses Wasser) verliert das Myosin einen Theil seines Kalkes.

3. **Serumglobulin** (Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz). *Vorkommen.* Findet sich, neben Albumin, im Blutserum und Hydroceleflüssigkeiten (EICHWALD, *J.* 1869, 802). Von den 5,82% Gesammteiweiss des Serums vom Hunde bestehen 2,05% aus Paraglobulin (SALVIOLI, *J. Th.* 1881, 152). Zuweilen im Menschenharn bei Albuminurie (SENATOR, *J. Th.* 1874, 203; FÜHRY, *J. Th.* 1876, 147; PETRI, *J. Th.* 1876, 148). — *Darstellung.* Man vermischt Rinderblutserum mit 15 Volumen Wasser, fügt verdünnte Essigsäure bis zur neutaler Reaktion hinzu und leitet CO_2 ein. Der Niederschlag wird durch Lösen in 10proc. Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser gereinigt (WEYL). — Charakteristisch für Serumglobulin ist, dass es aus dem, mit dem 10—20fachen Volumen Wasser verd. Blutserum

durch CO_2 gefällt wird, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure. Unlöslich in Wasser, löslich in 10proc. Kochsalzlösung. Wird aus dieser Lösung durch Wasser, CO_2 und NaCl nur unvollständig gefällt (EICHWALD; HAMMARSTEN, *J. Th.* 1876, 16). Löslich in sehr verd. Alkalilösung. Eine mit möglichst wenig Kali bereitete Lösung wird schon durch 0,03—0,7% NaCl gefällt; der Niederschlag löst sich im kleinsten Ueberschusse des Alkalis, aber auch in überschüssigem Kochsalz (HAMMARSTEN). Die Lösung des Serumglobulins in 10proc. Kochsalzlösung koagulirt bei 75° (WEYL). Durch festes Magnesiumsulfat wird Serumglobulin völlig niedergeschlagen (Trennung des Serumglobulins vom Serumalbumin) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 2). Drehungsvermögen der Lösungen in NaCl oder $MgSO_4$ (mit 1,7—3,9% Paraglobulin) = — 47,8° (FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1880, 171). Mit Wasser längere Zeit in Berührung, geht Serumglobulin in ein unlösliches Albuminat über. Zusammensetzung (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15) (Mittel): C = 52,71%; H = 7,01%; N = 15,85%; S = 1,11%.

Pfanzenglobuline (WEYL). Die Pflanzenglobuline verhalten sich ganz wie die thierischen Globuline. Sie lösen sich in 10proc. Kochsalzlösung und werden daraus durch Wasser und CO_2 (unvollständig) gefällt. Sie werden gefällt durch HNO_3, Essigsäure, Essigsäure und NaCl u. s. w. Sie zeigen die gewöhnlichen Proteïnreaktionen (mit conc. HNO_3, KOH und $CuSO_4$) und werden aus ihren neutralen oder schwachsauren Lösungen durch Erhitzen gefällt. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, rascher in Gegenwart von Säuren und Alkalien, verlieren sie die Löslichkeit in NaCl u. s. w.

1. **Vitellin.** *Vorkommen.* Neben Myosin im Hafer, Mais, Erbsen, süfsen Mandeln, weifsen Senf. — Verhält sich ganz wie das Vitellin aus Eigelb. Die Lösung in 10proc. Kochsalzlösung gerinnt bei 75°.

In den Paranüssen ist krystallisirtes Vitellin enthalten (s. krystallisirte Albuminate).

Die Kürbissamen enthalten, neben wenig Myosin, viel Vitellin (BARBIERI, *J. pr.* [2] 18, 102). Zu seiner Darstellung werden die Kürbissamen mit 10proc. Kochsalzlösung zerrieben und aus der Lösung durch festes Steinsalz Myosin gefällt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von kohlensäurehaltigem Wasser Vitellin ab. Dieses wird mit verd. Alkohol, starkem Alkohol, Aether und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Vitellin kann auch durch Extrahiren der Kürbissamen mit Kalilösung (von 0,1%) und Fällen der Lösung mit Essigsäure gewonnen werden. Es enthält im Mittel C = 51,3%; H = 7,5%; N = 18,0%; S = 0,5%.

2. **Myosin.** *Vorkommen.* Siehe Vitellin; der weifse Senfsamen ist besonders reich an Myosin (WEYL). In den Kürbissamen (BARBIERI, *J. pr.* [2] 18, 108). In den Kartoffeln befindet sich ein Globulin, das sich ganz wie Myosin verhält und 14,2% Stickstoff enthält (ZÖLLER, *B.* 14, 1064). — *Darstellung.* Man zieht den Senfsamen u. s. w. mit 10proc. Kochsalzlösung aus, neutralisirt die Lösung mit Soda, filtrirt und fällt im Filtrat durch festes Kochsalz das Myosin (WEYL). — Die Lösung des Myosins in 10proc. Kochsalzlösung koagulirt bei 55—60° (W.).

Im Weizen findet sich ebenfalls Pflanzenmyosin (WEYL). Dasselbe kann durch 15proc. Kochsalzlösung, durch Sodalösung oder Salzsäure (von 0,1%) ausgezogen werden (WEYL, BISCHOFF, *B.* 13, 368). Aus einem solchen extrahirten Weizen kann kein „Kleber" dargestellt werden. WEYL und BISCHOFF vermuthen, dass die Kleberbildung durch ein im Mehl vorhandenes Ferment, unter Beihülfe von Wasser, erfolgt.

Nach WEYL enthalten die frischen Pflanzensamen kein Albuminat (Caseïn), sondern nur Globuline, welche mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Berührung in Albuminate und später in koagulirtes Albumin übergehen. Die von RITTHAUSEN (S. 2082) dargestellten Pflanzencaseïne (Legumin u. s. w.) sind Zersetzungsprodukte der Globuline. Diese Ansicht erscheint unbegründet, da BARBIERI (*J. pr.* [2] 18, 102) aus den Kürbissamen, sowohl durch NaCl, als auch nach dem Verfahren von RITTHAUSEN (Extraktion mit kalihaltigem Wasser) genau dieselben Körper erhalten hat (vrgl. RITTHAUSEN, *J.* 1877, 912).

6. Krystallisirte Proteïnstoffe.

Proteïnstoffe des Thierreiches (Blutfarbstoffe). **Oxyhämoglobin** (Blutkrystalle). *Vorkommen.* Findet sich im arteriellen Blute der Thiere. Bei der Wanderung des Blutes durch die Organe der Thiere verliert das Oxyhämoglobin einen Theil seines Sauerstoffes und geht dadurch theilweise in Hämoglobin über. Dieses findet sich daher im venösen Blute und ertheilt demselben eine dunklere Farbe, als sie das arterielle Blut besitzt. Das Hämoglobin nimmt direkt (aus der Luft) Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Das Oxyhämoglobin verschiedener Thiere hat zwar dasselbe Aussehen, unterscheidet sich aber durch Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung. Oxyhämoglobin findet sich nicht nur im Blute aller Wirbelthiere (HOPPE, *J.* 1864, 653), sondern auch in Regenwürmern und Insektenlarven (Chironomus plumosus)

(ROLLET, *J.* 1862, 537) und in den Muskeln niederer Thiere (Mollusken u. s. w.) (LANKESTER, *J. Th.* 1871, 56; 1872, 50). — Darstellung und Verhalten der Blutfarbstoffe von verschiedenen Thieren: PREYER, *J. Th.* 1871, 57, 64. — *Darstellung.* Man defibrinirt frisches Blut durch 10—15 Minuten langes Schlagen mit einem Stabe, kolirt durch Leinewand und versetzt das Filtrat mit dem 5—10fachen Volumen Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung, 9 Vol. Wasser). Die Blutkörperchen senken sich und man kann die klare Lösung abgiefsen. Durch Centrifugiren wird die Senkung der Blutkörperchen beschleunigt. Man wäscht sie mit der angegebenen Kochsalzlösung (1 : 9) bei 0° und bringt sie dann mit etwas Wasser bei 0° in einen Kolben, giebt überschüssigen kalten Aether hinzu und schüttelt. Der Aether nimmt aus den Blutkörperchen Cholesterin u. s. w. auf. Der Aether wird abgegossen, die wässrige Lösung bei 0° möglichst rasch filtrirt und das Filtrat mit $^1/_4$ Volumen Alkohol, der unter 0° abgekühlt ist, vermischt. Nach mehrstündigem Stehen bei —5 bis —10° filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie rach in nicht zu viel Wasser von 20 bis 30°, kühlt auf 0° ab, giebt abgekühlten Alkohol hinzu und lässt unter 0° stehen. Das Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol und Abkühlen wird einige Male wiederholt (HOPPE, *J.* 1867, 798). — Hellrothe Krystalle. Weitaus am häufigsten gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an. Selbst die Tetraëder des am leichtesten krystallisirenden Meerschweinchenblutes gehören diesem Systeme an. Nur das Blut der Eichhörnchen und Hamster liefert hexagonale Krystalle. Alle Krystalle sind doppelbrechend. Das Blut des Menschen, der Kaninchen, Schafe und besonders das Blut der Rinder und Schweine krystallisirt sehr schwer und häufig nur nach eingetretener Fäulniss. Die Krystalle enthalten Wasser (Hunde: 3—4%; Meerschweinchen: 7%; Eichhörnchen: 9,4%), das sie aber nur durch Trocknen über Schwefelsäure, unter 0° und im Vacuum, unzersetzt verlieren. Die einmal getrockneten Krystalle bleiben dann bei 100° unverändert. Durch das wiederholte Lösen der frisch ausgeschiedenen Krystalle in Wasser von 20—30° wird übrigens stets ein Theil derselben zersetzt, unter Bildung von Methämoglobulin, das den Krystallen beigemengt bleibt. Die Löslichkeit der Blutkrystalle ist eine verschiedene. In kaltem Wasser lösen sich sehr schwer die Krystalle aus dem Blute der Eichhörnchen, Meerschweinchen, Raben, Ratten, schwer die Krystalle der Hunde, Katzen, leicht die Krystalle aus dem Blute der Pferde, Fische, sehr leicht die Krystalle aus dem Blute des Menschen, der Mäuse, Kaninchen, Rinder. Aufser in Wasser lösen sich die Blutkrystalle auch in $CHCl_3$, Aether und in Lösungen von gallensauren Salzen. — Alle Oxyhämoglobine zeigen in wässriger Lösung dasselbe Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus zwei Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E und ist noch bei sehr grofser Verdünnung wahrnehmbar (HOPPE, *J.* 1862, 536). Eine Lösung, welche $^1/_{20}$ mg Oxyhämoglobin in 5 ccm gelöst enthält, zeigt in 10 cm dicker Schicht die Streifen (HOPPE). Aufserdem tritt im Violett bei h ein Absorptionsband auf (SORET, *J. Th.* 1876, 113). Durch Reduktionsmittel entsteht daraus das Spektrum des Hämoglobins (s. d.). Beobachtungen über das Absorptionsspektrum: HOPPE, *Z.* 1865, 214; vrgl. STOKES, *Z.* 1865, 43. — Veränderungen des Spektrums durch Zusatz von Alkalien oder $(NH_4)_2S$: VOGEL, *B.* 9, 587.

Zusammensetzung der Blutkrystalle: HOPPE: 1, 2 — *J.* 1867, 800; 3, 4 — *J.* 1868, 821: 5 — *H.* 2, 150.

	1. Hund	2. Gans	3. Meerschweinchen	4. Eichhorn	5. Pferd
C	53,85	54,26	54,12	54,09	54,87
H	7,32	7,10	7,36	7,39	6,97
N	16,17	16,21	16,78	16,09	17,31
S	0,39	0,54	0,58	0,40	0,39
Fe	0,43	0,43	0,48	0,59	0,43

In der Asche der Krystalle aus Gänseblut ist Phosphorsäure enthalten (0,8%), wahrscheinlich infolge einer Beimengung des Oxyhämoglobins an Nucleïn.

Oxyhämoglobin ist sehr leicht zersetzbar; schon durch längere Berührung mit Alkohol verliert es seine Löslichkeit in Wasser (LEHMANN, 1853, 594). Die wässrige Lösung gerinnt beim Erhitzen. In sehr verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten löst sich Oxyhämoglobin leicht auf und kann bei 0° durch K_2CO_3 unzersetzt ausgefällt werden. Auch Alkohol bewirkt eine Fällung, doch tritt sehr bald Zersetzung ein. Verdünnte organische Säuren schlagen das Oxyhämoglobin nicht nieder, wohl aber Mineralsäuren, jedoch unter Zersetzung. In neutralen Salzen (NaCl) löst sich das reine Oxyhämoglobin, während es bei seiner Darstellung (s. oben) durch NaCl gerade gefällt wird. Es ist daher anzunehmen, dass das Oxyhämoglobin in den rothen Blutkörperchen in einer besonderen Verbindung enthalten ist und erst durch Behandeln der Körperchen mit Wasser und Aether in Freiheit gesetzt wird. — Das erste Umwandlungsprodukt des Oxyhämoglobins ist Methämoglobin. Dieser Körper entsteht sowohl bei der Einwirkung von Oxydations-

mitteln (z. B. Nitrite — STOKES, *J.* 1868, 823), als auch von verdünnten Säuren und selbst beim Erhitzen von Oxyhämoglobin mit Wasser. Wässrige Wasserstoffsuperoxydlösung wird von Oxyhämoglobin in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, ohne dass das Oxyhämoglobin hierbei verändert wird (SCHÖNBEIN, *J.* 1863, 639). — Reduktionsmittel (Schwefelammonium, weinsaures Zinnoxydulnatron, Natriumamalgam, Zink- oder Eisenfeile) reduciren das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin. Durch Evacuiren oder Einführen eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumbleches in eine verdünnte Oxyhämoglobinlösung entsteht Methämoglobin (HOPPE, *H.* 2, 150). Auch durch (1 procentige) wässrige Lösungen von Pyrogallol, Brenzkatechin und Hydrochinon wird Oxyhämoglobin zu Methämoglobin reducirt (WEYL, ANREP, *B.* 13, 1295). Freier Schwefelwasserstoff wandelt Oxyhämoglobin in Schwefelmethämoglobin um. — Oxyhämoglobin bildet mit Blausäure eine sehr lockere Verbindung, die von Wasserstoffhyperoxyd in Cyanhämatin und ein Albuminat zerlegt wird (HOPPE's *Physiol. Chem.*, S. 384). Die Verbindung zersetzt sich beim Krystallisiren und Umkrystallisiren und zeigt das gleiche Absorptionsspektrum wie Oxyhämoglobin. KCN und $Hg(CN)_2$ sind ohne Wirkung auf Oxyhämoglobin (vrgl. PREYER, *J.* 1867, 803; SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 807). Ein Theil des im Oxyhämoglobin enthaltenen Sauerstoffes kann durch Evacuiren oder durch Einleiten fremder Gase ausgetrieben werden. Es wird hierbei Methämoglobin gebildet, doch tritt zugleich stets theilweise eine weitere Zersetzung ein. Das freie Oxyhämoglobin verliert beim Evacuiren schwerer Sauerstoff als die Blutkörperchen. 100 g trocknes Oxyhämoglobin können theoretisch 167,4 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm verlieren. Diese Menge wird durch bloſses Evacuiren einer wässrigen Oxyhämoglobinlösung selten erreicht, wohl aber durch Behandeln von Blut mit CO und Evacuiren (HÜFNER, *H.* 1, 317 und 386). Leitet man Gase (CO, C_2H_2) in Oxyhämoglobinlösung so wird nicht nur der Sauerstoff ausgetrieben, sondern es treten auch die Gase, an Stelle des Sauerstoffes, in chemische Verbindung mit dem Hämoglobin. — Nach STRUVE (*B.* 14, 930) sind die Blutkrystalle nur durch die Gegenwart von wenig Blutfarbstoff gefärbt. Führt man sie, durch Behandeln mit Alkohol, in den unlöslichen Zustand über, so kann ihnen der Farbstoff durch alkoholisches Ammoniak entzogen werden. Auch bei der Hämatinbildung (mit NaCl und Essigsäure) sind nur die entfärbten Blutkrystalle betheiligt.

Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins. 1. Colorimetrisch, indem man eine Oxyhämoglobinlösung so lange mit Wasser verdünnt, bis sie — vor den Spalt eines Spektralapparates gebracht — Grün im Spektrum erscheinen lässt (PREYER, *A.* 140, 192; vrgl. QUINCKE, *J. Th.* 1872, 51; RAJEWSKY, *J. Th.* 1875, 89; MALASSEZ, *J. Th.* 1877, 103; HAYEM, *J. Th.* 1877, 108).

2. Genauer ist die Bestimmung durch quantitative Spektralanalyse. (VIERORDT: Die quantitative Spektralanalyse, Tübingen 1876; WISKEMANN, *J. Th.* 1876, 89; KORNILOW, *J. Th.* 1876, 90).

3. GRÉHANT (*J. Th.* 1872, 55) schüttelt entgastes Blut mit Kohlenoxyd und misst die Menge des unabsorbirten Kohlenoxyds.

4. QUINQUAUD titrirt das Blut mit hydroschwefligsaurem Natrium (*J. Th.* 1873, 76).

Gleichzeitige Bestimmung von Hämoglobin und Oxyhämoglobin durch quantitative Spektralanalyse: HÜFNER, *H.* 3, 1.

Der Hämoglobingehalt im Blute des Menschen ist ziemlich derselbe, wie jener im Blute der meisten Säugethiere. Er beträgt etwa 13,45°/₀ bei Männern und 12,17°/₀ bei Frauen (BECQUEREL, RODIER). Auch bei den anderen Säugethieren ist das Blut der Männchen reicher an Hämoglobin, wie jenes der Weibchen. Ebenso ist bei Neugeborenen das Blut erheblich hämoglobinreicher als bei älteren Individuen. — Hämoglobingehalt des Blutes verschiedener Thiere: KORNILOW.

Methämoglobin. *Vorkommen.* Findet sich zuweilen in pathologischen Cystengeschwülsten, in Ovarialgeschwülsten, Struma, in alten Extravasaten im Bindegewebe u. s. w. (HOPPE, *Phys. Chem.* S. 391). — *Bildung.* Bei der spontanen Zersetzung von Oxyhämoglobin durch Wasser, Alkalien, Säuren und bei der Zersetzung desselben an der Luft (HOPPE, *Z.* 1865, 218). Bei der Oxydation von Hämoglobin durch $KMnO_4$, $KClO_3$, NaClO und Nitrite (JÄDERHOLM, *J. Th.* 1876, 86); aber auch in den rothen Blutkörperchen beim Einathmen von Isoamylnitrit. Am besten eignet sich zur Oxydation eine Lösung von Jod in KJ (MARCHAND, *J. Th.* 1879, 96). Bei der Reduktion von Oxyhämoglobin durch Wasserstoff, Brenzkatechin u. s. w. (s. oben). — Amorph; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, durch Alkalien oder Säuren, in Hämatin und ein Albuminat (HOPPE, *H.* 2, 150). Besitzt nahezu dieselbe Zusammensetzung wie Oxyhämoglobin; die Differenz im Sauerstoffgehalte liegt innerhalb der gewöhnlichen Analysenfehler. Enthält Eisen, wahrscheinlich als Oxyd. Wird durch Reduktionsmittel [$(NH_4)_2S$ u. s. w] zu Hämoglobin reducirt. Bleiessig, $AgNO_3$, $HgCl_2$ u. s. w. fällen das Methämoglobin. Ist ausgezeichnet durch sein

Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus einem Absorptionsstreifen zwischen C und D, näher bei C, der bei starker Verdünnung, oder auf Zusatz von Alkali, verschwindet (vrgl. WEYL, ANREP, *B.* 13, 1296). Beim Verdünnen treten noch zwei verwaschene Streifen zwischen D und F auf (JÄDERHOLM), bei 94—105 und 110—120, (wenn B = 80, D = 100, E = 119,2 ist) (MARCHAND). Nach JÄDERHOLM (*J. Th.* 1879, 100) bildet sich bei vorsichtiger Reduktion von Methämoglobin zunächst Oxyhämoglobin und dann Hämoglobin. Dieses lässt sich am besten durch rothes Blutlaugensalz oxydiren. Dadurch wird Hämoglobin zunächst in Oxyhämoglobin und dann in Methämoglobin übergeführt. JÄDERHOLM hält daher Methämoglobin für sauerstoffreicher als Oxyhämoglobin.

Schwefelmethämoglobin. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Oxyhämoglobin mit H_2S (HOPPE, siehe dessen physiol. Chem. S. 386). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser; die conc. Lösung ist schmutzig roth, eine verd. olivengrün gefärbt. Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Roth, ähnlich wie jener des Methämoglobins, aber etwas mehr nach dem Anfange des Spektrums hingerückt. Wird durch Fäulniss, bei Luftabschluss, nicht in Hämoglobin umgewandelt. Schwefelhaltig. Auf der Bildung von Schwefelmethämoglobin beruht die schmutziggrüne Färbung an der Oberfläche faulenden Fleisches.

Hämoglobin. *Vorkommen.* Findet sich im venösen Blut, vermuthlich ebenfalls gebunden (an Lecithin?), wie das Oxyhämoglobin. — *Bildung.* Entsteht durch Sauerstoffentziehung aus Oxyhämoglobin, sei es durch Auspumpen oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln. — *Darstellung.* Eine Reindarstellung des Hämoglobins gelingt nur, wenn man von krystallisirtem Oxyhämoglobin ausgeht. Eine Lösung desselben wird anhaltend mit der Quecksilberpumpe ausgepumpt, oder man leitet mehrere Stunden Wasserstoff hindurch, bis durch den Spektralapparat kein Oxyhämoglobin mehr nachweisbar ist. Man erhält hierbei das Hämoglobin stets als amorphe Masse. — Auch durch Fäulniss in zugeschmolzenen Röhren wird Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reducirt. HÜFNER (*H.* 4, 382) erhielt auf diese Weise (aus Menschenblut) sehr leicht krystallisirtes Hämoglobin. — Sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Alkohol gefällt und bald zersetzt. Die wässrige Lösung absorbirt an der Luft sofort Sauerstoff und hält dann Oxyhämoglobin. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung wird koagulirtes Albuminat gefällt und in der Lösung bleibt Hämochromogen. Dieselbe Zerlegung bewirken Alkalien und verdünnte, organische Säuren, während Mineralsäuren das gebildete Hämochromogen gleich weiter zersetzen. — Hämoglobin ist charakterisirt durch das Absorptionsspektrum seiner sehr verdünnten wässrigen Lösung. Dasselbe zeigt einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E (STOKES, *J.* 1864, 652). Da schon durch Schütteln mit Luft Hämoglobin in Oxyhämoglobin übergeht, so kann eine Hämoglobinlösung als ein sehr empfindliches Mittel dienen um freien Sauerstoff, durch den Spektralapparat, nachzuweisen (HOPPE, *H.* 1, 121). Auch mit NO und CO verbindet sich Hämoglobin direkt. Bei Abwesenheit von Luft (in zugeschmolzenen Röhren) gehen Hämoglobinlösungen nicht in Fäulniss über und werden auch von Pankreas nicht verändert (HOPPE). H_2S ist ohne Wirkung auf Hämoglobin (H.).

Stickoxydhämoglobin. Hämoglobin absorbirt direkt Stickoxyd unter Bildung einer Verbindung, welche dieselbe Krystallform zeigt wie Oxyhämoglobin, aber beständiger ist (HERMANN, *J.* 1865, 663). Die verdünnte, wässrige Lösung der Verbindung hat dieselben zwei Absorptionsstreifen wie Oxyhämoglobin, aber bei dem Verdünnen der conc. Lösung tritt eine andere Aufhellung des Spektrums ein, wie bei Oxyhämoglobin (HOPPE, *Z.* 1868, 249). Durch Wasserstoff kann das gebundene Stickoxyd ausgetrieben werden (PODOLINSKI, *J. Th.* 1872, 83).

Acetylenhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in Hämoglobinlösung (BISTROW, LIEBREICH, *B.* 1, 220). — Besitzt die gleiche Färbung wie Kohlenoxydhämoglobin, ist aber leichter zersetzbar als dieses. Wird durch $(NH_4)_2S$ reducirt.

Kohlenoxydhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von CO in Oxyhämoglobinlösung (defibrinirtes Blut), wobei ein dem absorbirten Kohlenoxyd gleiches Volumen Sauerstoff ausgetrieben wird. Wird die Lösung auf 0° abgekühlt, dann mit $^1/_4$ Vol. Alkohol versetzt und bei 0° stehen gelassen, so scheidet sich die Verbindung in grofsen Krystallen ab, die mehr bläulich gefärbt sind als Oxyhämoglobinkrystalle (HOPPE, *Z.* 1868, 248). — Die Krystalle sind in Wasser und wässrigem Alkohol weniger löslich als das entsprechende Oxyhämoglobin (aus dem Blut der Meerschweinchen, Ratten u. s. w.) und auch weniger zersetzbar. Die Verbindung wird durch Einleiten indifferenter Gase (Wasserstoff . . .) viel langsamer zersetzt als Oxyhämoglobin (DONDERS, ZUNTZ, PODOLINSKI, *J. Th.* 1872, 80—82). Hieraus erklärt sich die Giftigkeit des Kohlenoxyds und ist damit zugleich ein sehr empfindliches Mittel gegeben, um die kleinsten Mengen Kohlenoxyd spektralanalytisch nachzuweisen. Die wässrige Lösung von Kohlenoxydhämoglobin hat eine mehr bläulichrothe Farbe wie die Oxyhämoglobinlösung und zeigt 2 Absorptionstreifen zwischen D und E, aber beide etwas weiter gegen E verschoben.

Diese Streifen verschwinden nicht durch Zusatz von $(NH_4)_2S$ (Unterschied von Oxyhämoglobin) (HOPPE, *Fr.* 3, 439). Auch in wässriger Lösung, in Röhren eingeschmolzen, wird das Kohlenoxydhämoglobin weder von Fäulnissfermenten, noch von Pankreas angegriffen (HOPPE, *H.* 1, 131). (Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft: VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235; im Blut: WEYL, ANREP, *J. Th.* 1880, 167). Diagnose der Kohlenoxydvergiftung: WEYL, ANREP; JÄDERHOLM, *J. Th.* 1874, 103. — Oxydationsmittel (Jod, $KMnO_4$) wirken auf Kohlenoxydhämoglobinlösungen viel langsamer ein als auf Oxyhämoglobin. Von Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol wird Kohlenoxydhämoglobin nicht verändert. Mit $(NH_4)_2S$ entsteht Kohlenoxydmethämoglobin (WEYL, ANREP, *B.* 13, 1294).

Hämochromogen. *Bildung.* Entsteht, neben koaglirtem Eiweifs, bei der Zersetzung von Hämoglobin durch Erwärmen, durch Alkohol, Alkalien oder Säuren (HOPPE, *J. Th.* 1871, 72). — Ist noch nicht rein dargestellt worden, da sich der Körper sehr begierig mit Sauerstoff verbindet. Eine alkalische Lösung von Hämochromogen absorbirt Sauerstoff und geht in Hämatin über. Säuren zerlegen Hämochromogen, bei Abwesenheit von Sauerstoff, unter Bildung von Hämatoporphyrin. Die alkalische Hämochromogenlösung zeigt einen sehr scharfen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E und einen schwächeren, weniger scharf begrenzten zwischen E und b (STOKES, *J.* 1864, 652). Die alkalische Lösung ist roth und färbt sich rasch, durch Sauerstoffabsorption, olivengrün und in dickeren Schichten braunroth. Saure Homochromogenlösungen oxydiren sich langsamer als alkalische.

Hämatin $C_{34}H_{35}FeN_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Albuminat, beim Behandeln von Oxyhämoglobin mit Säuren (HOPPE, *J. Th.* 1871, 76). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung des salzsauren Hämatins in verdünntem Alkali durch eine Säure. — Man schüttelt defibrinirtes Blut mit dem doppelten Volumen Aether (von 56°). Nach 24 Stunden wird der Aether abgegossen und das Koagulum mit einer 2 procentigen Lösung von Oxalsäure in Aether (von 56°) behandelt. Die saure Lösung wird genau mit Aether neutralisirt, der vorher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist. Das gefällte Hämatin wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 485). — Fällt beim Neutralisiren der alkalischen Lösung in braunen Flocken nieder, die beim Trocknen glänzend blauschwarz, graphitähnlich werden. Ist in sehr dünnen Schichten braun, durchsichtig. Zersetzt sich erst oberhalb 200°, ohne zu schmelzen und hinterlässt, beim Glühen, reines Eisenoxyd. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien, schwer in Eisessig und in rauchender Salzsäure. Die alkalischen Lösungen sind roth, in dünnen Schichten olivengrün, die sauren Lösungen braun. Die sehr verdünnte Lösung in Natron zeigt einen schlecht begrenzten Absorptionsstreifen zwischen C und D; die Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol hat einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, nahe bei C und ein sehr verwaschenes, breites Band zwischen D und F, das sich bei der Verdünnung in zwei ungleich breite, schmälere Bänder auflöst. Hämatin ist ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel und wird auch beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° nicht verändert (CAZENEUVE). Wird, in saurer Lösung, von Wasserstoffsuperoxyd in normales Urobilin übergeführt. Schwefelammonium wirkt nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Vitriolöl auf 160° in Eisensalz und Hämatoporphyrin. Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Behandeln mit Zn oder Sn in schwach saurer, alkoholischer Lösung. Erhitzt man mit Salzsäure auf höchstens 150°, so entstehen ein eisenreiches und ein eisenarmes Spaltungsprodukt. Hämatin liefert bei der trocknen Destillation viel Pyrrol. Es wird durch Fäulniss kaum angegriffen. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Sehr charakteristisch sind die Eigenschaften des salzsauren Salzes (TEICHMANN'sche Krystalle). — Die Ammoniakverbindung des Hämatins zersetzt sich nicht bei 100°. Sie löst sich in Alkohol und Aether (CAZENEUVE). — $Ba(C_{34}H_{34}N_4FeO_5)_2$ (bei 130°). Grünlicher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Hämatinlösung mit Barytwasser (C.). — Auch das Zn-, Al- und Pb-Salz sind grüne Niederschläge.

$C_{34}H_{35}FeN_4O_5.HCl$ (HÄMIN). *Darstellung.* Man behandelt getrocknete und zerriebene Blutkörperchen mit Eisessig und giebt NaCl hinzu (vrgl. ROLLET, *J.* 1863, 644; GWOSDEW, *J.* 1866, 746; HOPPE, *J.* 1867, 805). — Blauschwarze, graphitglänzende, mikroskopische, spitze Rhomboëder. Monokline (?) Krystalle (HÖGYES, *Fr.* 20, 608). Im durchfallenden Lichte braunroth. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren; leicht löslich in verdünnten Alkalien (HOPPE). — Die Verbindung des Hämatins mit HBr ist etwas mehr rosa, jene mit HJ etwas dunkler gefärbt und mit einem Stich ins Violette (HUSSON, *J. Th.* 1875, 325). Sonst gleichen diese Verbindungen ganz dem salzsauren Hämatin. — Verbindungen des Hämatins mit Valeriansäure, Weinsäure, Phenol, Kieselsäure (?) u. s. w.: HUSSON. — Nach CAZENEUVE (*J. Th.* 1876, 77) verbindet sich Hämatin nur mit HCl, HBr, HJ, aber weder mit HCy, noch mit organischen Säuren.

Verbindung $C_{76}H_{164}N_3P_2O_{14}.2CdCl_2$. Gelegentlich einer Darstellung von Hämatin erhielten KINGZETT und THUDICHUM (*B.* 9, 948) auch einen phosphorhaltigen Körper, welcher mit $CdCl_2$ das oben bezeichnete Doppelsalz lieferte.

Hämatoporphyrin $C_{34}H_{37}N_4O_6$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Hämatin mit Vitriolöl. Lässt sich leichter darstellen durch Behandeln einer Lösung von Hämatin in säurehaltigem Alkohol mit Zink oder Zinn (HOPPE, *J. Th.* 1871, 78). — Sehr dunkle, violettglänzende Masse. Ist in sehr dünner Schicht mit grünlicher Färbung durchsichtig. Wenig löslich in Wasser, etwas leichter in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die sauren Lösungen zeigen einen schmalen und schwächeren Absorptionsstreifen dicht vor D und einen dunkleren und breiteren in der Mitte zwischen D und E. (Höchst empfindlicher Nachweis von Blut: STRUVE, *B.* 14, 931.) Die alkalischen Lösungen haben einen schmalen Absorptionsstreifen zwischen C und D, einen breiteren, dunklen auf D, einen schmäleren, schwächeren zwischen D und E und einen breiteren, dunklen vor b beginnend bis über die Mitte zwischen b und F. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin mit Sn und HCl entsteht Hydrobilirubin.

Hämatolin $C_{68}H_{78}N_8O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hämatin mit Vitriolöl bei Luftabschluss (HOPPE, *J. Th.* 1871, 79). — Schwarzblau, metallglänzend. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, wenig löslich in Schwefelsäure.

Produkte aus Hämatin und Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 488). Bei 2stündigem Erhitzen von Hämatin mit viel überschüssiger conc. Salzsäure auf 150° entsteht ein löslicher Körper A und ein in der Salzsäure unlöslicher Körper B, dem man noch beigemengte Antheile von A durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure entzieht. Die salzsauren Auszüge werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, dialysirt und der Dialysatorinhalt durch wenig NH_3 gefällt.

Körper A. Bräunlichrothe Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Löslich in säurehaltigem Wasser oder Alkohol; die Lösung zeigt zwei benachbarte Absorptionsstreifen. Unlöslich in NH_3, löslich in Natron und Kalilauge, namentlich in Gegenwart von Alkohol; die Lösung hat vier Absorptionsstreifen.

Körper B. Amorph, mit indigblauem Glanze. Unlöslich in verdünnten Säuren; etwas löslich in säurehaltigem Alkohol, die Lösung ist roth, im reflektirten Lichte grün. Sehr leicht löslich in Alkalien.

	C	H	N	Fe
A	7,5	2,7	3,1	37,6
B	34,0	5,9	9,0	2,1

Hämatoïdin $C_{14}H_{18}N_2O_3$ (?) (ROBIN). Ist ein Zersetzungsprodukt des Hämatoglobins, das aber nur innerhalb des thierischen Organismus entsteht. Es wird überall da beobachtet wo Blut im lebenden Körper aus den Gefäſsen in das umgebende Gewebe austritt (VIRCHOW, *A.* 78, 353). Eine gröſsere Menge (3 g) isolirte ROBIN (*J.* 1855, 738), aus einer Lebercyste. Ist im Harn bei Hämaturie beobachtet worden (EBSTEIN, *J. Th.* 1878, 228). — *Darstellung.* Die gelben Körper aus den Eierstöcken einer Kuh werden zerrieben und mit $CHCl_3$ kalt extrahirt. Man lässt die Chloroformlösung an der Luft verdunsten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether (HOLM, *Z.* 1867, 414). — Das von **Robin** dargestellte Hämatoïdin bildete Nadeln oder schiefrhombische Prismen. Es löste sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure; leicht in NH_3 mit amaranthrother Farbe, sehr langsam in Kalilauge; in Salpetersäure mit dunkelrother Farbe. — Das von EBSTEIN dargestellte Hämatoïdin zeigte dieselbe Krystallform wie das ROBIN's, löste sich in $CHCl_3$, schwer in Aether, fast gar nicht in Kalilauge und wurde von conc. Salpetersäure in orangerothe Tropfen verwandelt. — Das Hämatoïdin HOLM's bildete chromrothe Krystalle. Es war unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren. Es löste sich schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ mit goldgelber, in CS_2 mit rother Farbe.

Wahrscheinlich ist das Hämatoïdin verwandt mit dem Farbstoff des Eigelbs.

Hämocyanin. *Vorkommen.* Im Blut der Cephalopoden (Octopus vulgaris) (FRÉDÉRICQ, *J.* 1878, 1000). Ist der einzige Proteïnstoff dieses Blutes. — Verhält sich dem Hämoglobin ähnlich, insofern es an der Luft Sauerstoff absorbirt und in blaues Oxyhämocyanin übergeht. Das venöse Blut des Octopus ist farblos, das arterielle blau. Durch Dialyse des Blutes lässt sich das Oxyhämocyanin rein darstellen. Es ist amorph, blauschwarz, glänzend. Die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Hämocyanin und Oxyhämocyanin zeigen alle Reaktionen der Albuminate und hinterlassen eine kupferhaltige Asche. Durch verdünnte Säuren wird das Hämocyanin gespalten in ein kupfer-

freies Albuminat und in eine kupferhaltige, krystallisirte Verbindung. Das Kupfer scheint im Hämocyanin dieselbe Bedeutung zu haben, wie das Eisen im Hämoglobin.

Proteïnstoffe des Pflanzenreichs (Proteïnkörner). Finden sich in amorphen, rundlichen, dem Stärkmehl ähnlichen Körnern abgelagert in allen ruhenden Samen und in anderen, ruhende Reservestoffe führenden Vegetationsorganen. Die Proteïnkörner sind von einem proteïnartigen Häutchen umgeben, das resistenter gegen Lösungsmittel ist wie die Körner. Diese enthalten außerdem Einschlüsse von Globoïden und zuweilen von Calciumoxalat. Die Globoïde enthalten, neben organischer Substanz, CaO, MgO und H_3PO_4. Endlich kommen in den Proteïnkörnern auch noch krystallisirte Albuminate vor — Krystalloïde. Auch die Krystalloïde sind von einem Häutchen umgeben. Die amorphe Masse der Proteïnkörner besteht zum gröſsten Theile aus Albuminaten. Sie ist zuweilen löslich, zuweilen unlöslich in Wasser und jedenfalls unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol langsam koagulirt, rasch beim Kochen für sich. In verdünntem Kali lösen sich alle Proteïnkörner leicht, mit Hinterlassung des Häutchens. — Eintheilung und Verhalten der Proteïnkörner: VINES, *J. Th.* 1881, 29.

Krystalloïde. *Vorkommen.* In der Rindenschicht der Kartoffel (COHN, *J.* 1860, 530); in den Zellkernen von Lathraea squamaria (RADLKOFER, *J.* 1860, 529); in verschiedenen Samen (PFEFFER, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, S. 295); in Kryptogamen (namentlich in den Fruchthyphen). Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Alkohol oder heiſses Wasser werden sie koagulirt. In verdünnten, fixen Alkalien lösen sich meistens, in verdünnten Säuren nur zum Theil. Sie zeigen die Reaktionen der Proteïnkörper.

1. Krystalloïd der Paranuss (die Samen von Bertholletia excelsa). Dasselbe besteht aus dem Magnesiumsalz eines Proteïnstoffes (SCHMIEDEBERG, *H.* 1. 205). — *Darstellung.* Zur Darstellung des freien Proteïnstoffes werden die gemahlenen Nüsse auf einem Leinentuche mit einer Lösung von Olivenöl in Ligroïn durchknetet. Hierbei gehen die Krystalloïde durch das Tuch; sie werden, durch Decantation, mit Ligroïn gewaschen. Man behandelt sie dann mit viel Wasser von 30—35° und leitet in die klar filtrirte (centrifugirte), wässrige Lösung CO_2 ein. Der Niederschlag wird bei 30—35° mit Wasser gewaschen (SCHMIEDEBERG; SACHSSE, *J.* 1876, 853). — WEYL, (*H.* 1, 92) zieht die Proteïnkörner mit 10 procentiger Kochsalzlösung aus und fällt die Lösung mit kohlensäurehaltigem Wasser. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in NaCl und Fällen mit CO_2 gereinigt. — RITTHAUSEN (*J. Th.* 1878, 16) behandelt (mit Aether und Alkohol) entfettete, zerriebene Paranüsse mit kalihaltigem Wasser, fällt die Lösung mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether. — Frisch gefällt ist der Proteïnstoff völlig löslich in 10 procentiger Kochsalzlösung, in Soda und in Salzsäure (von 0,8 %). Nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol ist derselbe in diesen Stoffen unlöslich (R.). Der Proteïnstoff zeigt alle Reaktionen der Pflanzenglobuline und wird daher von WEYL Pflanzenvitellin genannt. Seine Lösung in 10 procentiger Kochsalzlösung wird nicht gefällt durch festes NaCl, koagulirt aber beim Erhitzen auf 75°. Zusammensetzung nach:

	SACHSSE	WEYL	RITTHAUSEN
C	51,0	52,4	52,3
H	7,3	7,1	7,2
N	18,1	18,1	18,1
S	1,4	0,6	1,3
Asche	0,8	2,7—5,4	2,0

Zur Darstellung des Magnesiumsalzes behandelt man den frisch gefällten Proteïnniederschlag mit Magnesia und Wasser bei 35°, bringt die Lösung in einen Dialysator und setzt diesen in absoluten Alkohol. Es scheiden sich nun im Dialysator Krystallkörner ab, die man nacheinander mit Alkohol (von 5%), absolutem Alkohol und Aether wäscht (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 19, 331). Die Krystalle gleichen ganz jenen in der Paranuss, lösen sich aber nicht in Wasser. Sie halten 13,8% Wasser (D.). Werden die Krystalle nicht durch Dialyse, sondern durch Verdunsten der ursprünglichen Lösung bei 30—35° dargestellt (SCHMIEDEBERG), so halten sie nur 7,7% Wasser (D.). Magnesiagehalt: 1,4%. — Aus der ursprünglichen Lösung des Magnesiumsalzes lassen sich durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ die krystallisirten Ca- und Ba-Salze darstellen (SCHMIEDEBERG). Alle diese Salze werden durch CO_2 zerlegt.

2. Krystallisirtes Eiweiſs aus Kürbissamen (GRÜBLER, *J. pr.* [2] 23, 97). *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerten Samen mit 10 procentiger Kochsalzlösung aus, fällt die Lösung mit festem Kochsalz, filtrirt und fällt das Filtrat mit viel Wasser. Der Niederschlag wird in kalter Kochsalzlösung (von 20%) gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung ver-

setzt, dann auf 30° erwärmt, die klare Lösung mit Wasser von 30° versetzt, bis Trübung erfolgt, und dann auf 40—42° erwärmt. Beim langsamen Abkühlen, zuletzt auf 6—8°, scheiden sich mikroskopische Krystalle ab. — Pulver, aus mikroskopischen, regulären Oktaëdern bestehend. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung in Salzwasser gerinnt bei um so höherer Temperatur, je mehr NaCl die angewandte Lösung enthält. Löst sich unzersetzt in verdünnter, kalter Kalilauge. Bleibt die Lösung aber einige Tage, selbst bei 10—12°, stehen, so tritt Zersetzung ein. Ebenso wirken verdünnte Säuren und selbst CO_2. Die veränderte Substanz löst sich nicht mehr in NaCl und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren. Die Krystalle halten (exsiccatortrocken noch) 5,3% Wasser. Zusammensetzung: C = 53,2%; H = 7,2%; N = 19,2%; S = 1,1%; Asche = 0,2%. Der geringe Phosphorsäuregehalt der Krystalle verschwindet bei wiederholtem Umkrystallisiren fast vollständig.

Auch durch Anwendung von NH_4Cl, $MgSO_4$ und $CaCl_2$ können Krystalle aus den Kürbissamen dargestellt werden. Dieselben halten aber hartnäckig etwa 0,2% von dem angewandten Lösungsmittel zurück.

Durch Behandeln der Krystalle mit MgO und CaO lassen sich oktaëdrisch krystallisirende Salze darstellen, von denen das Magnesiumsalz 0,5% MgO und das Calciumsalz 1,1% CaO enthält. — Das Kupfersalz ist ein bläulich weifser Niederschlag (mit 1,1% CuO), der sich in Kupfervitriol mit bläulicher und leicht in ammoniakhaltigem Wasser mit violetter Farbe löst.

Durch Behandeln der Kürbissamen mit kalihaltigem Wasser und Fällen mit Essigsäure oder durch Ausziehen mit Kochsalzlösung und Fällen mit kohlensäurehaltigem Wasser isolirte BARBIERI (*J. pr.* [2] 18, 114) ein amorphes Pflanzenvitellin von der Zusammensetzung: C = 51,6%; H = 7,5%; N = 18,1%; S = 0,6%. — Dieselbe Zusammensetzung (aschefrei): C = 51,2%; H = 7,0% fand RITTHAUSEN (*J. pr.* [2] 25, 138) — entgegen der Angabe GRÜBLER's — für das krystallisirte Eiweifs aus Kürbissamen.

3. Durch 10proc. Kochsalzlösung extrahirte RITTHAUSEN (*J. pr.* [2] 23, 482) aus Hanfsamen ein Albuminat, das in Krystallen des regulären Systems anschoss. Auch Ricinussamen enthält eine sehr kleine Menge eines regulär krystallisirenden Albuminates und auch ebenso Sesamsamen.

Die Albuminate aus Hanfsamen und Ricinussamen sind offenbar identisch. Zusammensetzung (aschefrei):

	C	H	N	S
Hanfsamen	50,98	6,92	18,73	0,82
Ricinussamen	50,88	6,98	18,58	0,77

Beide Albuminate lösen sich vollständig in ziemlich conc. Glycerin, nach kurzer Zeit, zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die durch Wasser nicht gefällt, sondern nur milchig getrübt wird. Auch in kaltem Wasser sind die frisch dargestellten Albuminate leicht löslich.

CCLXVII. Proteïnsubstanzen der Bindegewebe.

1. **Glutin** (Knochenleim). *Vorkommen.* Im fibrillären Bindegewebe; in den Knochen aller Wirbelthiere. — Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so lösen sich die mineralischen Bestandtheile der Knochen (Calciumphosphat) und es bleibt Osseïn, die organische Grundsubstanz der Knochen ungelöst. Durch längeres Kochen mit Wasser löst sich das Osseïn und wandelt sich hierbei in den gleich zusammengesetzten Leim um. (Nach SCHEURER-KESTNER [*J.* 1870, 915] enthalten fossile Knochen, neben in Wasser unlöslichen, noch ein in Wasser lösliches Osseïn). Werden die Knochen direkt, bei Luftabschluss, gebrannt, so verkohlt und zersetzt sich das in denselben enthaltene Osseïn und man erhält die Thierkohle. Dasselbe Osseïn findet sich im Elfenbein und Zahnschmelz. Ein gleiches Verhalten und eine ähnliche Zusamensetzung besitzt das Bindegewebe (thierische Häute, Sehnen, Bänder u. s. w.), ferner Hirschhorn, Fischschuppen und Fischblase (Hausenblase). Werden diese Stoffe anhaltend mit Wasser gekocht, so lösen sie sich und liefern denselben Leim. Einen sehr reinen Leim erhält man durch Dialyse einer Lösung von Hausenblase in Salzsäure. Im Dialysator bleibt dann eine aschefreie Gallerte (GRAHAM, *A.* 121, 4).

Reines Glutin ist amorph, durchsichtig oder durchscheinend. Quillt in kaltem Wasser stark auf und löst sich in kochendem; die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser verliert der Leim die Eigenschaft zu gelatiniren. Unlös-

lich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren oder organische Säuren (J. MÜLLER, *Berz. Jahresb.* 17, 365), auch nicht durch Essigsäure und Blutlaugensalz. Leim wird ferner nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Eisensalze, wohl aber durch $HgCl_2$ (MÜLLER) und $SnCl_2$. Eine wässrige Leimlösung ist stark linksdrehend; durch Temperaturerhöhung und Zusatz von Natron (aber nicht von NH_3) nimmt das Drehungsvermögen ab (BARY, *J.* 1866, 715). — Bei der trocknen Destillation des Leims treten auf: Wasser, Butylamin, NH_3, Methylamin, H_2S, CO_2, Cyanammonium, viel Pyrrol, Homopyrrol C_5H_7N, Dimethylpyrrol C_6H_9N und andere Homologe des Pyrrols, Pyrokoll (s. Carbopyrrolsäure) und kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen (C_9H_{14}, $C_{10}H_{16}$, $C_{11}H_{18}$, Toluol, Aethylbenzol, Naphtalin). Pyridinbasen werden hier bei nicht erhalten (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85 und *M.* 1, 279). Pyridinbasen werden nur bei der Destillation von fetthaltigem Leim (z. B. Knochen) gebildet. Es entsteht dann das thierische Oel (Oleum animale Dippeli), in welchem außerdem Anilin- und Chinolinbasen nachgewiesen sind, und Phenol. Außerdem enthält das thierische Oel die Nitrile der Propionsäure, Normalbuttersäure, Normalcapronsäure, Normalvaleriansäure, Isocapronsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese Nitrile entstehen offenbar durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren der Fette (WEIDEL, CIAMICIAN). — Leim liefert mit Chromsäuregemisch oder mit Braunstein und Schwefelsäure dieselben Oxydationsprodukte wie Caseïn u. s. w. (GUCKELBERGER, *A.* 64, 39). FROEHDE (*J.* 1860, 568) erhielt (mit Chromsäuregemisch) Blausäure, Bittermandelöl und Nitrile ($CH_3.CN$, $C_2H_5.CN$, $C_4H_9.CN$). Eine mit $K_2Cr_2O_7$ vermischte Leimlösung wird am Lichte unlöslich, indem eine Verbindung von verändertem Leim mit Chromoxyd entsteht (EDER, *J. pr.* [2] 19, 294). (Anwendung von Leim und $K_2Cr_2O_7$ in der Photographie. Wird eine mit $K_2Cr_2O_7$ behandelte Gelatineschicht dem Lichte ausgesetzt, so verliert sie an den vom Licht getroffenen Stellen die Löslichkeit. Beim darauffolgenden Waschen lassen sich die vom Lichte nicht getroffenen Theile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben ferner die Eigenschaft Farbstoffe [Kohle, Schmelzfarben] beim Bestreuen aufzunehmen. Es werden auf diese Weise Kohlebilder erhalten und können Bilder [mit Schmelzfarben] auf Glas eingebrannt werden u. s. w.) Bei längerem Kochen von Glutin mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glycin, Leucin (BRACONNOT), etwas Asparaginsäure und eine andere Amidosäure (GAEHTGENS, *H.* 1, 299). Auch beim Kochen mit Kalilauge entstehen Glycin und (weniger) Leucin (MULDER, *Berz. Jahresb.* 19, 723). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert Leim Glycin und Leucin, aber weder Asparaginsäure noch Glutaminsäure (TATARINOW, *J.* 1879, 880). Beim Erhitzen von Leim mit Barythydrat auf 150—200° werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Glycin, Alanin, Amidobuttersäure, Spuren von Glutaminsäure und Säuren $C_nH_{2n-1}NO_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 29). Die gleichen Produkte werden beim Erhitzen von Hausenblase oder Osseïn mit Barythydrat erhalten (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 21). $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29} + 18H_2O = 4NH_3 + CO_2 + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + C_{72}H_{144}N_{20}O_{40}$. Es werden bei dieser Reaktion Körper $C_nH_{2n}N_2O_5$, aber weder Tyrosin, noch Glukoproteïne erhalten. Eine mit Kalilauge vermischte Leimlösung löst Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe; die Lösung färbt sich beim Kochen hellroth, ohne Cu_2O abzuscheiden. Leimlösung wird durch Tannin gefällt. Auch die leimgebenden Gewebe nehmen Gerbstoffe auf und bilden das nicht fäulnissfähige Leder (Gerberei). Versetzt man eine heiße Leimlösung mit etwas verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure, so gelatinirt die Lösung nicht beim Erkalten, hat aber nicht an Klebkraft verloren (flüssiger Leim). Es tritt hierbei augenscheinlich eine Umwandlung des Leims ein und nicht etwa die Bildung einer Verbindung; denn wenn z. B. Oxalsäure angewendet wird, so behält die Lösung ihre Eigenschaft, beim Erkalten nicht zu gelatiniren, auch nach dem Entfernen der Oxalsäure durch Kalk. Eine Leimlösung wird vollständig durch Metaphosphorsäure gefällt. Eine dialysirte Lösung von überschüssiger Kieselsäure giebt mit Leim einen Niederschlag der etwa 2 Thle. Kieselsäure auf 1 Thl. Leim enthält (GRAHAM, *A.* 121, 41. 71). — Bei der Pankreasfäulniss des Leims werden CO_2, NH_3, Leimpepton, Glycin, Leucin, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure und eine flüssige, starke Base $C_8H_{11}N$ gebildet (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Bei Luftabschluss erfolgt die Fäulniss langsamer, liefert aber dieselben Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). — Analysen von Glutin: 1,2 SCHERER, *A.* 40, 46. — 3,4 FRÉMY (*J.* 1854, 701). Der Leim (4) war aus Osseïn (3) dargestellt. — 5. MULDER, *A.* 45, 63. — 6. GOUDOEVER, *A.* 45, 63. — 7. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. — 8. BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 18.

	$C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$	$C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$	1. Hausenblase	2. Sehnen	3. Osseïn	4. Leim
C	50,3	49,7	50,6	51,0	49,2—50,4	50,0
H	6,2	6,8	6,9	7,2	6,5— 7,8	6,5
N	17,8	18,3	18,8	18,3	16,9—17,9	17,5

	5. Hirschhornleim	6. Fischleim	7. Gelatine	8. Hirschhorn
C	50,1	49,9	50,0	45,0
H	6,5	6,7	6,7	7,2
N	18,4	—	18,3	15,8

Reiner Leim scheint schwefelfrei zu sein. In der Hausenblasen fand SCHLIEPER (*A.* 58, 379) 0,56% und in den Knochen 0,13% Schwefel.

SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS geben dem Leim die Formel $C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$, BLEUNARD: $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$. Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 299) ist die leimgebende Substanz bei den Wirbelthieren — das **Collagen** — nach der Formel $C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}$ zusammengesetzt und entsteht also der Leim, nicht durch isomere Umwandlung, sondern durch Addition von Wasser an Collagen. Bei 130° verliert der Leim $1H_2O$, wird unlöslich in Wasser und verhält sich wie Collagen, geht aber beim Erhitzen mit Wasser auf 120° wieder in Leim über. Durch 30stündiges Kochen von 200 g Leim mit 20 l Wasser zerfällt der Leim in Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ und Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ (HOFMEISTER). $C_{102}H_{149}N_{31}O_{38} + 3H_2O = C_{47}H_{70}N_{14}O_{19} + C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$. — Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $^1/_3$ des Volums eingedampft, mit PbO und etwas Bleiacetat gekocht, das Filtrat durch H_2S entbleit und die entbleite Lösung mit $BaCO_3$ gekocht. Man giebt nun $PtCl_4$ und Alkohol zur Lösung und erhält einen Niederschlag von Semiglutinplatin, den man durch H_2S zerlegt. Aus dem Filtrate vom Bleiniederschlage wird durch HCl und phosphorwolframsaures Natrium Hemicollin gefällt; dieser Niederschlag wird durch $PbCO_3$ zerlegt.

Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ trocknet zu einem Firniss ein. Unlöslich in Alkohol von 70—80°. Giebt mit $CuSO_4$ und Natron die Biuretreaktion. Wird nicht durch $SnCl_2$, $AgNO_3$ und Bleisalze gefällt, wohl aber durch $PtCl_4$; der Platinniederschlag hält kein Chlor. [Formeln: $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}.Pt$. — $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5.4HPt + 6H_2O$]. — $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}.Cu$. Grün, in Wasser löslich.

Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ gleicht sehr dem Semiglutin, ist aber in Alkohol löslicher und wird daher aus wässriger Lösung nur durch sehr viel Alkohol gefällt. Wird durch Bleiessig und $AgNO_3$, aber nicht durch $PtCl_4$ gefällt. — $Cu.C_{47}H_{68}N_{14}O_{19}$. Blaugrün, in Wasser löslich.

Semiglutin und Hemicollin liefern beim Kochen mit Salzsäure und $SnCl_2$ Leucin und Glycin.

Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 317) ist das „Collagen" der Hausenblase wesentlich verschieden vom Collagen der Wirbelthiere. Bei 130° getrocknete Hausenbase verliert ihre Löslichkeit in Wasser, allein es gelingt nicht, durch darauf folgendes Kochen mit Wasser oder Erhitzen mit Wasser auf 120°, ein gelatinirende Lösung zu erhalten.

Leimfabrikation. Das Hauptmaterial für die Darstellung von Leim bildet die thierische Haut (Abfälle der Gerbereien, zur Lederfabrikation untaugliche Häute, wie Hasen- und Kaninchenfelle), ferner Kalbsfüße, die in Abdeckereien gewonnenen Flechsen, Sehnen u. s. w. Den besten Leim liefern thierische Haut und Knochen (Abfälle der Weißgerberei und Handschuhfabrikation). Zur Entfernung anhaftenden Fettes kommen die Rohmaterialien zunächst auf zwei bis drei Wochen in Kalkmilch. Auch aus lohgarem Leder lässt sich durch Kalk der Gerbstoff ausziehen und ein zur Leimfabrikation geeignetes Rohmaterial („Leimgut") darstellen. Hierauf werden die Rohstoffe sorgfältig gewaschen, zuletzt am besten unter Zusatz von etwas Säure, um die letzten Spuren des (für die Leimbildung schädlichen) Kalkes zu entfernen. Das Leimgut wird nun mit der zur Lösung gerade erforderlichen Menge Wasser so lange gekocht, bis sich nichts mehr löst. Ueberschüssiges Wasser und zu langes Kochen vermindern die guten Eigenschaften des Leimes. Die Leimlösung kommt zum Klären in eine angewärmte Kufe; man setzt — zur Klärung — etwas Alaun zu und lässt die Lösung zugedeckt stehen. Die noch warme Lösung wird dann in flache Kästen abgelassen, in denen sie zur Gallerte erstarrt. Die Gallerttafeln zerschneidet man und trocknet sie auf Bindfadennetzen, die in hölzernen Rahmen ausgespannt sind. Anfangs wird bei höchstens 25° getrocknet, später bei höherer Temperatur. — Bei der Darstellung von Knochenleim werden die Knochen mit Wasser bei 2 Atmosphären Druck ausgekocht und die Lösung verdunstet. Der ungelöste Rückstand wird auf Knochenmehl oder Superphosphat verarbeitet. Oder man behandelt die Knochen mit verd. Salzsäure und wandelt das ungelöste Osseïn, durch Kochen mit Wasser, in Leim um. Die saure Lösung giebt mit Kalk einen Niederschlag von Calciumphosphat.

Gelatine ist gewöhnlicher Leim, aber aus besonders reinem Material bereitet. Zur Darstellung der Tafeln wird die Leimlösung auf polirte Glasplatten ausgegossen. Durch Zusatz von etwas Zucker erhalten die Tafeln eine größere Elasticität. — Mundleim erhält man durch Auflösen von 100 Thln. Gelatine und 50 Thln. Kandiszucker in 150 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 200 Thle. — Die Gelatinekapseln der Apotheken bestehen aus einem Gemisch von Gelatine, Zucker, Gummi arabicum und Honig

(oder Glycerin). — Die **Walzen** zum Auftragen der Buchdruckerschwärze bestehen aus einem Gemisch von Leim und Glycerin. — **Flüssiger Leim** wird durch Versetzen einer heißen Leimlösung mit Salpetersäure oder Essigsäure bereitet. — Auch zur Darstellung von **Kitten** (aus Leim, Kreide u. s. w.) wird Leim verwendet.

Prüfen des Leims auf mechanischem Wege: WEIDENBUSCH, *D.* 152, 104 (1859); LIPOWITZ, *Wagner's Jahresb. d. chem. Techn.* 1861, 632; vrgl. HEINZE, *Wagner's Jahresb.* 1864, 603.

2. Chondrin (Knorpelleim). *Bildung.* Entsteht aus Chondrogen, wie Glutin aus Osseïn. Das Chondrogen findet sich in den permanenten Knorpeln (Knorpeln des Kehlkopfes, der Rippen und Gelenke) (J. MÜLLER, *A.* 21, 279); in der Knochenknorpeln vor ihrer Verknöcherung, in Enchondromen (pathologisch veränderten Knochen) (J. MÜLLER, *Berz. Jahresb.* 18, 639); in der Cornea des Auges. — *Darstellung.* Man kocht Rippenknorpel $^1/_2$ Stunde lang mit Wasser, löst dann das Perichondrium ab, macerirt die Knorpel einige Stunden lang mit kaltem Wasser und kocht sie hierauf mit Wasser im PAPIN'schen Topf bei 2—3 Atmosphären Druck. Man filtrirt die noch warme Lösung und fällt mit Essigsäure (HOPPE, *J.* 1852, 695). — Gleicht dem Glutin, hat aber ein geringeres Klebevermögen. Quillt in kaltem Wasser auf; löst sich schwer in kochendem Wasser; eine genügend conc. Lösung gelatinirt beim Erkalten. Die wässrige Lösung wird gefällt durch Milchsäure, Essigsäure und kleine Mengen von Mineralsäuren; der Niederschlag löst sich in Alkalien, verd. Mineralsäuren und neutralen Alkalisalzen. Die wässrige Lösung wird außerdem gefällt durch Alkohol, Eisenoxydsulfat, Alaunlösung, Bleizucker; dagegen bewirkt Sublimat nur eine geringe Trübung (MÜLLER). Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag (MITSCHERLICH, *P.* 40, 129). Durch anhaltendes Einleiten von CO_2 wird eine Chondrinlösung völlig ausgefällt (VOGEL, *Berz. Jahresb.* 21, 543). Die wässerige Lösung ist stark linksdrehend (BARY, *J.* 1866, 715). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Leucin (HOPPE), aber kein Glycin (OTTO, *A.* 149, 122). Durch Kochen von Chondrin mit 1proc. Schwefelsäure entstehen Syntonin, Pepton und eine stickstoffhaltige Säure (PETRI, *B.* 12, 267). Neutralisirt man die Lösung mit $BaCO_3$, so wird Syntonin gefällt. Das Filtrat befreit man vom Baryt durch H_2SO_4, fällt dann durch $HgCl_2$ Pepton und schlägt endlich aus dem Filtrat vom Peptonniederschlage, durch Alkohol, die **stickstoffhaltige Säure** nieder. Diese krystallisirt, ist löslich in Wasser, reagirt stark sauer, reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und Quecksilberoxydlösung, in Gegenwart von Alkali (vrgl. FISCHER, BOEDEKER, *A.* 117, 111). Die wässrige Lösung der Säure ist linksdrehend. — Beim Schmelzen von Chondrin mit Kali entstehen Oxalsäure und wenig Leucin, aber kein Tyrosin (HOPPE). Beim Erhitzen von Chondrin mit Barythydrat werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Essigsäure (dreimal mehr als aus Glutin), fast gar kein Glycin, aber Alanin, Amidobuttersäure und Säuren $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30). — Analysen: 1. MULDER, *Berz. Jahresb.* 23, 687; vrgl. 18, 642; 19, 723. — 2. SCHERER, *A.* 40, 49. — 3. SCHRÖDER, *A.* 45, 53. — 4. FISCHER, BOEDEKER, *A.* 117, 117. — 5. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. — 6. MEHRING (*Hoppe, Phys. Chem.* S. 96). — Das bei 100° getrocknete Chondrin verliert bei 120° noch 2,3% Wasser (SCHRÖDER).

	$C_{99}H_{156}N_4O_{42}$	1. (bei 120°)	2. (bei 100°)	3. (bei 120°)	4.	5.	6.
C	50,0	49,7	50,2	49,9	50,0	50,2	47,7
H	6,6	6,7	7,0	6,6	6,6	6,6	6,8
N	14,4	14,6	14,9	—	14,4	14,2	13,9
S	—	0,4	—	—	0,4	—	0,6

Nach MOROCHOWETZ (*J. Th.* 1877, 37) ist das Chondrin keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Glutin und Mucin. Durch Behandeln mit Kalkwasser, 10proc. Kochsalzlösung, oder am besten durch $^1/_2$proc. Sodalösung lässt sich aus Chondrogen (Knorpel) das Mucin ausziehen. Die rückständige Substanz wandelt sich beim Kochen mit Wasser leicht in reines Glutin um. — M. SCHULZE zeigte bereits 1849 (*A.* 71, 275), dass nach dem Behandeln von Knorpel mit schwacher Kalilauge, bei 30—40°, eine Substanz hinterbleibt, die sich wie Glutin verhält. Ebenso zeigt der Knorpel, nach dem Behandeln mit verd. Mineralsäuren, die Reaktionen des Leims (FRIEDLEBEN, TROMMER, *J.* 1860, 592; vrgl. WILKENS, *J.* 1860, 592); doch wird dieser Leim, abweichend vom Glutin, **nicht** gefällt durch $HgCl_2$, Tannin und einige Metallsalze (M. SCHULZE, *J.* 1861, 809).

3. Elastin. *Vorkommen.* Ist der Bestandtheil der elastischen Fasern, die fast in allen Bindegeweben vorkommen, besonders im Nackenband der größeren Säugethiere, in

den gelben Bändern der Wirbelsäule, in der Tunica elastica der Arterien u. s. w. In der Schale und Dottermasse der Eier der Ringelnatter (HILGER, *B.* 6, 166). — *Darstellung.* Nackenband wird durch Aetheralkohol entfettet, dann einen Tag lang mit Wasser gekocht, und hierauf der Reihe nach mit Essigsäure, Wasser, Kalilauge und essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Durch kalte conc. Salzsäure werden endlich die Aschenbestandteile entfernt (WÄLCHLI, *J. pr.* [2] 17, 71; vrgl. HORBACZEWSKI, *H.* 6, 330). — Spröde, gelbliche, fasrige Masse. Quillt in Wasser stark auf und zeigt unter dem Mikroskope noch die erhaltenen, elastischen Fasern. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kochender, concentrirter Essigsäure. Löst sich unter Bräunung, in kochender, conc. Kalilauge. Verändert sich nicht bei 60-stündigem Kochen mit Wasser, löst sich aber bei längerem Erhitzen mit Wasser, im Rohr, dabei in Elastinpepton übergehend (vrgl. M. SCHULTZE, *A.* 71, 294). Geht beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Hemielastin über. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (36—45%) Leucin und (1/4%) Tyrosin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596). — Liefert bei der Pepsinverdauung Hemielastin und Elastinpepton. Bei der Fäulniss mit Pankreas werden NH_3, Valeriansäure, neben wenig Buttersäure, Glycin, Leucin und einem peptonartigen Syrup gebildet (WÄLCHLI). Analysen: 1. W. MÜLLER (*J. pr.* [2] 17, 72). — 2. HILGER. — 3. HORBACZEWSKI. — Elastin ist schwefelfrei.

	1.	2.	3.
C	55,5	54,7	54,32
H	7,4	7,2	6,99
N	16,2	16,4	16,75

Hemielastin. *Bildung.* Entsteht, neben Elastinpepton, bei der Pepsinverdauung des Elastins (HORBACZEWSKI). Beim Kochen von Elastin mit verd. Salzsäure (H.). — *Darstellung.* Man lässt 100 g Elastinpulver mit 150 ccm 2procentiger Salzsäure und 1½ g Pepsin einige Tage lang bei 40° stehen. Die klare Flüssigkeit wird durch Dialyse von der Salzsäure befreit, dann mit Essigsäure stark angesäuert und mit NaCl gesättigt. Den Niederschlag wäscht man mit Kochsalzlösung, löst ihn hierauf in Wasser, reinigt die Lösung durch Dialyse und fällt sie endlich mit Alkohol. — Schwach gelbliches, geschmackloses, amorphes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ganz verdünnten Säuren und Alkalien; fast gar nicht löslich in heiſsem Wasser, unlöslich in Alkalien. Die conc. wässrige Lösung ist zähe und stark klebrig. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -92,7°$. Die wässrige Lösung lässt beim Kochen alles Hemielastin fallen; der Niederschlag löst sich beim Erkalten. In der wässrigen Lösung bewirken conc. Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) und Salze ($HgCl_2$, $CuSO_4$) Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Reagenzes lösen. Wird durch Essigsäure und NaCl, Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz gefällt. Verhält sich gegen $CuSO_4$ und NaOH, HNO_3 und MILLON's Reagenz wie Eiweiſs. Wandelt sich bei 100—120° in unlösliches (strukturloses) Elastin um. — Zusammensetzung (bei 110° getrocknet): C = 54,22%; H = 7,02%; N = 16,84%.

Elastinpepton. *Bildung* s. Hemielastin. Entsteht auch beim Erhitzen von Elastin mit Wasser, im Rohr, auf 100° (HORBACZEWSKI). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Elastinpulver 20 Stunden lang mit 25 Thln. Wasser auf 100°. — Gelbliches, amorphes, geschmackloses Pulver. Löslich in kaltem und heiſsem Wasser und in verdünntem Alkohol. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -87,94°$. Die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen; sie wird von conc. Mineralsäuren, von Essigsäure und Blutlaugensalz, sowie von Essigsäure und Kochsalz nicht gefällt. Verhält sich überhaupt dem Eiweiſspepton sehr ähnlich. — Zusammensetzung (bei 105° getrocknet): C = 53,57%; H = 8,08%; N = 16,20%.

Keratin (Horngewebe). Die obersten Epidermiszellen und Epithelzellen, Klauen, Nägel, Horn, Hufe, Haare, Wolle, Federn, Schildpatt, Fischbein u. s. w. zeigen eine ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung. Nach dem Behandeln dieser Stoffe mit Aether, Alkohol, Wasser und verd. Säuren hinterbleibt das gereinigte Keratin. Die Schalenhaut des Hühnereies besteht aus Keratin, das sich sehr leicht rein darstellen lässt, wenn man die Schalenhaut einige Tage lang mit Natronlauge (von 0,1%) digerirt, dann tagelang mit verd. Essigsäure digerirt und hierauf, nacheinander, mit verd. Salzsäure, kaltem Wasser, siedendem Wasser und Aether-Alkohol wäscht (LINDWALD, *J. Th.* 1881, 38). — Analysen: 1. Epidermis von der Fuſssohle des Menschen (SCHERER, *A.* 40, 54). — 2. Menschenhaare (SCHERER). — 3. Menschenhaare (VAN LAER, *Berz. Jahresb.* 23, 618). — 4. Büffelhorn (SCHERER). — 5. Nägel (SCHERER). — 6. Federn (SCHERER). — 7. Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 70). — 8. Schildpatt (MULDER, *Hoppe, Phys. Chem.* S. 90). — 9. Fischbein (KERCKHOFF, *Hoppe, Physiol. Chem.* 90). — 10. Epithel von den Barten des Wallfisches (GORUP, *A.* 61, 52). — 11. Wolle (SCHERER). — 12. Eierschalenhaut (LINDWALL).

	$C_{280,5}H_{381}N_{70}O_{77}S_6$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	50,0	50,3	50,2	49,7	50,9	50,3	51,9	50,7	54,9	51,9	51,6	50,6	49,78
H	7,0	6,8	6,7	6,4	6,7	6,8	7,2	6,7	6,6	6,9	7,1	7,0	6,64
N	17,7	17,2	17,9	17,1	17,3	6,9	17,8	16,2	16,8	15,7	16,6	17,7	16,43
S	3,1	—	—	5,0	—	1—	—	—	2,2	3,6	2,5	—	4,25

Der Schwefelgehalt des Kreatins schwankt sehr stark. Während VAN LAER den Schwefelgehalt des Haares nur zwischen 4,63—5,44% schwankend fand, beobachtete BIBRA (*A.* 96, 292) einen Schwefelgehalt von 3,83% (Knabe von 10 Jahren); und 8,23% (rotheHaare eines Mannes von 30 Jahren). In der Schafwolle fand BIBRA 0,8—0,9%, in Schweinsborsten, Rosshaaren u. s. w. 3—4%, (in Rehhaaren aber nur 1,2—2,1%), in abgeworfener Schlangenhaut 0,8—0,9%, in Klauen 0,9 (Elenn) — 3,3% (Steinbock) Schwefel. Auf dem Schwefelgehalt des Haares beruht die Anwendung von Blei- und Silberlösungen zum Schwarzfärben des Haares. (Weil das gebildete Schwefelblei sich oxydirt und in farbloses Bleisulfat übergeht, ist natürlich das Färben durch Bleilösungen kein dauerndes). Keratin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verd. Essigsäure. Haare lösen sich bei langem Kochen mit Wasser etwas auf, unter Entwickelung von H_2S (VAN LAER); beim Erhitzen mit Wasser auf 200° tritt aber völlige Lösung ein (LEYER, KÖLLER, *J.* 1852, 697). Wolle löst sich, beim Erwärmen, vollständig in Kupferoxydammoniak; Haare werden darin allmählich zerstört, ohne dass völlige Lösung stattfindet (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247). Beim Erwärmen mit Salpetersäure färbt sich Keratin gelb; es zeigt die MILLON'sche Proteïnreaktion. In conc. Alkalien quillt Keratin stark auf und löst sich, beim Erhitzen, unter Entwickelung von NH_3 (SCHERER). Conc. Natronlauge wirkt langsam auf Eierschalenkeratin ein; in 1—2procentiger Natronlauge löst es sich aber, beim Erwärmen, leicht und die Lösung hält Na_2S, gewöhnliches Alkalialbuminat und einen peptonähnlichen Körper (LINDWALL). In verd. Säuren quillt Keratin wenig auf; in conc. Essigsäure löst es sich schwer. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin (HINTERBERGER; LEYER, KÖLLER) und Asparaginsäure (KREUSLER, *Z.* 1870, 93). Beim Kochen von Horn mit conc. Salzsäure und $SnCl_2$ entstehen: NH_3, H_2S, Leucin (15% vom Gewichte des Horns), Tyrosin (3—4%), Asparaginsäure und Glutaminsäure (16—18%) (HORBACZEWSKI, *J. Th.* 1878, 29; 1880, 37). Beim Kochen von Wolle mit conc. Barytwasser wird Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (s. S. 787) gebildet. Beim Erhitzen von Wolle mit 3—4 Thln. Barythydrat und Wasser auf 160 bis 180° erhielten SCHÜTZENBERGER (*J. Th.* 1878, 28) und BLEUNARD (*A. ch.* [5] 26, 40): NH_3, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($C_3H_7NO_2$, $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$, $C_6H_{13}NO_2$), Amidosäuren $C_6H_{11}NO_2$, $C_5H_7NO_2$, Tyrosin, Pyrrol und Glukoproteïne; entsprechend der Gleichung:

$$C_{280,5}H_{381}N_{70}S_6O_{77} + 57H_2O = 5{,}5CO_2 + 21NH_3 + 3C_2H_4O_2 + 3{,}5C_2H_2O_4 + C_4H_5N + C_{208}H_{409}N_{48}O_{108}.$$

Ein ähnliches Resultat gaben Hühnerfedern, Pferdehufe Haare, nur wurden aus Haaren etwas weniger Amidosäuren erhalten.

Ueber Hirschhorn s. S. 2092. — Bei der Pankreasfäulniss der Wolle entstehen Phenol, Indol, α-Toluylsäure (E. SALKOWSKY, *H.* 2, 420) und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (E. und H. SALKOWSKY, *B.* 12, 650. 1438).

Dem (durch Benzol und verd. HCl) gereinigten Hirschhorn giebt BLEUNARD (s. o.) die Formel $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84}$ (Analyse s. S. 2094). Die Zersetzung desselben durch Barythydrat bei 150° drückt er durch die Gleichung aus: $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84} + 13H_2O = 7NH_3 + 2CO_2 + C_2H_4O_2 + 1^1/_2 C_2H_2O_4 + C_{150}H_{300}N_{40}O_{85}$. Es entstehen also bei dieser Zersetzung CO_2, NH_3, Essigsänre, Oxalsäure, sehr viel des Glukoproteïns $C_6H_{12}N_2O_4$ (neben dem Glukoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ und kleinen Mengen der Homologen $C_8H_{16}N_2O_4$ — $C_{11}H_{22}N_2O_4$), viel Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_5$ und kleinen Mengen Amidosauren $C_2H_5NO_2$ — $C_6H_{13}NO_2$ (Glycin, Alanin u. s. w.). aber kein Tyrosin. — Elfenbein verhält sich gegen Baryt wie Hirschhorn (BLEUNARD).

Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$. *Bildung* und Verhalten s. S. 2070. Die Glukoproteïne $C_6H_{12}N_2O_4$ und $C_7H_{14}N_2O_4$ entstehen, in grofser Menge, bei 48stündigem Erhitzen von Hirschhorn mit 3 Thln. Barythydrat (und etwas Wasser) auf 150°. Eieralbumin und Pferdehufe liefern viel Glukoproteïn $C_9H_{18}N_2O_4$ (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 66). Bromwasser wirkt auf die Glukoproteïne nach der Gleichung: $C_nH_{2n}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = C_nH_{2n}O_5 + 2HBr$. Die gebildeten Produkte $C_nH_{2n}O_5$ sind aber sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht, beim Erwärmen, in Amidosäuren $C_nH_{2+1}NO_2$ und Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$ (BLEUNARD). So entstehen aus dem Glukoproteïn $C_6H_{12}N_2O_4$: Oxyleuceïn und Glycin. $2C_6H_{12}N_2O_5 + H_2O = C_8H_{16}N_2O_7 + 2C_2H_5NO_2$. Wahrscheinlich sind daher die Formeln

des Oxydationsproduktes und des Glukoproteïns zu verdoppeln: $C_{12}H_{24}N_4O_{10}$ und $C_{12}H_{24}N_4O_8$. Ebenso wandelt Bromwasser das Glukoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ ($=C_{14}H_{28}N_4O_8$) in einen Körper $C_7H_{14}N_2O_5$ ($=C_{14}H_{28}N_4O_{10}$) um, der sehr leicht zerfällt in Alanin und das amorphe Oxyleuceïn. Aus dem Verhalten gegen Brom kann gefolgert werden, dass die Glukoproteïne Verbindungen von Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ mit Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_4$ sind, und daraus erklären sich auch die Spaltungsprodukte der Albuminate durch Baryt in höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen.

Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_4$ (durch Erhitzen von Hirschhorn oder Hausenblase mit Barythydrat auf 150° dargestellt; dieses Leuceïn ist syrupartig, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether) mit Bromwasser (BLEUNARD). Beim Behandeln der Glukoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ mit Bromwasser (s. Glukoproteïne). — Amorph; hart und brüchig. Schmilzt gegen 100° und entwickelt bei 130—140° Wasser unter völliger Zersetzung. Aeufserst hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in absolutem Alkohol. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Oxyleuceïnlösung entsteht amorphes Nitrooxyleuceïn $C_8H_{15}(NO_2)N_2O_7$, dessen Baryumsalz in Alkohol löslich ist. Reagirt sauer; verbindet sich sehr leicht mit CuO. Verbindet sich sehr leicht mit ZnO, PbO, aber nicht mit Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO und zerlegt auch nicht $MgCO_3$ oder $BaCO_3$. Reducirt Silberoxyd, schon in der Kälte. — $Cu.C_8H_{14}N_2O_7$ (bei 100°). Entsteht, neben dem basischen Salze $Cu.C_8H_{14}N_2O_7.CuO$, beim Kochen einer wässrigen Oxyleuceïnlösung mit CuO. Man trennt beide Salze durch Alkohol, in welchem sich nur das neutrale Salz löst. — Indigblau, kupferglänzend. Löslich in Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}N_2O_7.CuO$ (bei 100°). Graublaues Pulver, unlöslich in Alkohol.

CCLXVIII. Schwefelfreie Proteïde.

1. Colloïdin $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$. Wurde von GAUTIER, CAZENEUVE, DAREMBERG (*Bl.* 22, 100) in einer enormen, colloïdartigen Geschwulst des Eierstockes nachgewiesen. Das Colloïdin fand sich darin in unlöslicher Form, ging aber, längere Zeit mit Wasser in Berührung, rasch beim Erhitzen mit Wasser auf 110°, in eine wasserlösliche Modifikation über. Aus dieser Lösung wird das Colloïdin durch Alkohol und Tannin gefällt, aber nicht durch Säuren und durch kein Metallsalz. Die Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen, giebt aber die MILLON'sche Proteïnreaktion.

2. Mucin (Schleimstoff). *Vorkommen.* In den Geweben der Weichthiere, aber auch in den Geweben der Wirbelthiere (in den Sehnen — ROLLET, *J.* 1860, 567), im embryonalen Bindegewebe (Schleimgewebe), in der Kittsubstanz des reifen Bindegewebes, in den Speicheldrüsen, pathologisch in den Schleimgeschwülsten; ist ein Sekret aller Schleimdrüsen (EICHWALD, *A.* 134, 177). Nach MOROCHOWETZ (*J. Th.* 1877, 37) ist das Chondrin ein Gemenge von Mucin und Glutin. — *Darstellung.* Man zerschlägt das Gehäuse von Weinbergschnecken (Helix pomatia), zerschneidet die Thiere möglichst klein, zerreibt sie mit Glaspulver und bringt den Brei auf ein Filzfilter. Der Brei wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, so lange die Lösung durch überschüssige Essigsäure gefällt wird. Den Niederschlag trocknet man auf Filtrirpapier und entfettet ihn durch Aether (WÄLCHLI, *J. pr.* [2] 17, 75). EICHWALD reinigt das Mucin durch Lösen in überschüssigem, drei- bis vierfach verdünntem Kalkwasser und Fällen der Lösung mit viel Essigsäure. — Von den Epithelien abfiltrirte, frische Rindsgalle wird in einem Becherglase mit einem Glasstabe fortwährend umgerührt und dann allmählich etwas Essigsäure zugefügt. Das gefällte Mucin bleibt am Glasstabe hängen und wird erst mit essigsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen. Dann wird das Mucin in einer 1—2 procentigen Sodalösung (1 l auf $1^1/_2$ g Mucin) durch Schütteln gelöst und die abfiltrirte Lösung durch Essigsäure gefällt (LANDWEHR, *H.* 5, 374). — Wird aus den Lösungen (durch Alkohol u. s. w.) flockig niedergeschlagen. Unlöslich in Wasser; quillt in Wasser stark auf und vertheilt sich darin zu einer zähen, fadenziehenden Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol, Essigsäure (selbst starker), Oxalsäure und sehr verdünnten Mineralsäuren. Vollkommen löslich in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Erden. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Alkohol gefällt; der Niederschlag löst sich in Wasser und ist also wohl ein Alkalisalz. Bleibt Gallenmucin längere Zeit unter Alkohol stehen, so geht es in koagulirtes Albumin über. Mucin löst sich leicht in Salzlösungen, in Seifenlösung und in Lösungen gallensaurer Salze. Von einer $^1/_2$ procentigen Sodalösung wird Mucin kaum verändert. Bei längerem Stehen mit Kalkwasser oder Alkalien geht aber Mucin in Albumin über; von Säuren wird es in Syntonin umgewandelt. Eine essigsaure Mucinlösung wird nicht

gefällt durch gelbes Blutlaugensalz, Jodquecksilberkalium, Phosphorwolframsäure und die Salze schwerer Metalle, wohl aber durch Tannin. Mucin wird durch Bleiessig und NH_3 gefällt. Diffundirt nicht durch Pergamentpapier. Giebt die MILLON'sche Proteïnreaktion. Schneckenmucin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Albuminat und einen in Alkohol löslichen Körper, der FEHLING'sche Lösung leicht reducirt (EICHWALD). Nach OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 20) ist dieser reducirende Körper stickstoffhaltig, unlöslich in absolutem Alkohol, inaktiv und nicht gährungsfähig. Der reducirende Körper rührt vom beigemengten Achrooglykogen her (LANDWEHR, *H.* 6, 75). Gallenmucin liefert mit Säuren keinen solchen Körper, wohl aber Mucin aus Submaxillardrüsen (LANDWEHR). Bei der Fäulniss durch Pankreas entstehen NH_3, Buttersäure und ein CuO reducirender Körper (WÄLCHLI).

Analysen: 1. EICHWALD (aus Weinbergschnecken). — 2. SCHERER (*A.* 57, 199 — aus menschlichem Schleim). — 3. OBOLENSKY (aus der Submaxillardrüse). — 4. HILGER (J. *pr.* [2] 17, 75 — aus der schlauchförmigen Lederhaut von Holoturien). — 5. JERNSTRÖM (*J. Th.* 1880, 35 — aus menschlichen Nabelsträngen). — 6. LANDWEHR (*H.* 5, 376 — aus Rindsgalle).

	1. (bei 110°)	2. (bei 100°)	3.	4.	5.	6.
C	48,9	50,6	52,2	48,8	51,33	53,09
H	6,8	6,6	7,3	6,9	6,63	7,6
N	8,5	10,1	11,9	8,8	14,13	13,8
S	—	—	—	—	1,04	1,1

3. Metalbumin (Pseudomucin) (HAMMARSTEN, *H.* 6, 195). *Vorkommen.* In Ovarialflüssigkeiten (SCHERER, *A.* 82, 135). — *Darstellung.* Man versetzt die Ovarialflüssigkeit mit etwas mehr als dem doppelten Volumen Alkohol und rührt mit einem Glasstabe um. Das Metalbumin bleibt am Glasstabe hängen; man zerreibt es unter Alkohol und wäscht es mit Alkohol und dann mit Aether (H.). — Feines, sehr hygroskopisches Pulver. Löst sich leicht und völlig in Wasser zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit. Die wässrige Lösung ist schleimig, schwer filtrirbar. Alkohol erzeugt darin eine langfaserige Fällung, die beim Stehen unter Alkohol nur sehr schwer die Löslichkeit in Wasser einbüfst. Die wässrige Lösung gerinnt nicht beim Sieden und wird nicht gefällt durch Essigsäure, $HgCl_2$ und $MgSO_4$. Mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz entsteht keine Fällung, sondern die Flüssigkeit wird nur dickflüssiger, schleimig. Giebt mit Bleiessig eine flockige, in überschüssigem Bleiessig lösliche Fällung. Wird durch MILLON's Reagenz rothbraun gefärbt. Liefert beim Kochen mit verd. Säuren einen CuO reducirenden Zucker. Zusammensetzung; C = 49,4; H = 6,8—7,1; N = 10,3; S = 1,25; Asche = 1,1—1,4%.

4. Paralbumin. *Vorkommen.* In Ovarialcysten (SCHERER, *A.* 82, 135). Wurde von L. LIEBERMANN (*J. Th.* 1875, 35) in einer Cyste der Halsgegend und von HILGER (*A.* 160, 338) zweimal in Ascitesflüssigkeiten aufgefunden. — Unterscheidet sich vom Albumin dadurch, dass die mit Essigsäure angesäuerte, wässrige Lösung beim Kochen nicht grobe Flocken abscheidet, sondern stets milchig trübe bleibt und dass beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (selbst von 0,1%) ein CuO reducirender Körper (Zucker?) auftritt (HÜPPERT, *Fr.* 16, 248). Wird aus der wässrigen Lösung durch CO_2 und durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag durch CO_2 ist unlöslich in Kochsalzlösung, wird aber durch überschüssige Essigsäure, sehr verdünnte Salzsäure und Kalilauge aufgenommen. Der Alkoholniederschlag ist faserig, löst sich in Wasser (charakteristisch). Die schwach alkalische Lösung von Paralbumin ist linksdrehend (= —59 bis —64° — HOPPE, *J.* 1864, 617). Paralbumin wird durch $MgSO_4$ nicht gefällt. Da Paralbumin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselben Produkte (Leucin, Tyrosin, ein Albuminat und einen CuO reducirenden Körper) liefert wie Mucin, so hielt OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 16) das Paralbumin für ein Gemenge von Mucin und Albumin (vrgl. auch PLOSZ, *J. Th.* 1871, 15). Aus den Analysen des Paralbumins (C = 50,2—52,3; H = 6,8—7,2; N = 11,2—14,5; S = 1,7—1,8%) und dem Verhalten desselben folgt aber, dass das Paralbumin ein Gemenge von Metalbumin, Serumalbumin und Globulin ist (HAMMARSTEN, *H.* 6, 216).

5. Fibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Bildet den Hauptbestandtheil (66%) der Seide (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 380). Daneben ist in der Seide Leim enthalten. — *Darstellung.* Man lässt Rohseide 18 Stunden lang mit Natronlauge (von 5%) stehen und wäscht dann das Ungelöste mit verd. Salzsäure (1 Thl. rauchende Säure, 20 Thle. H_2O) (STÄDELER, *A.* 111, 12). — Bei 120° getrocknete Seide wird sechsmal je 2—3 Stunden lang mit Wasser auf 133° erhitzt und dann nach einander mit absolutem Alkohol und Aether behandelt (CRAMER, *Z.* 1866, 23). — Blassgelbe, glänzende, der Seide gleichende Masse.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten, kalten Alkalien. Löst sich in conc. Kalilauge und leicht in conc. Mineralsäuren. Löslich in kochendem Eisessig, in Kupferoxydammoniak und in Nickeloxydulammoniak. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin (WALTENBERGER, *J.* 1853, 616; STÄDELER) und bei längerem Kochen Glycin (CRAMER). Beim Kochen von Fibroïn mit Barytwasser bildet sich Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$ (S. 788). Beim Erhitzen mit Barythydrat und Wasser auf 150—180° werden CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure und Amidosäuren gebildet, nach der Gleichung $C_{71}H_{107}N_{24}O_{25} + 23H_2O = CO_2 + 3NH_3 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + \frac{1}{2}C_2H_2O_4 + C_{68}H_{141}N_{21}O_{43}$ (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J.* 1875, 882).

6. Seidenleim (Sericin) $C_{15}H_{25}N_5O_8$. *Vorkommen.* In der Seide (MULDER). — *Darstellung.* Man kocht Seide 3 Stunden lang mit Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag unter Wasser mit H_2S und fällt aus der genügend conc. Lösung, durch wenig Alkohol, Beimengungen und dann, durch mehr Alkohol, Seidenleim (CRAMER). — BOLLEY (*J.* 1869, 1146) erschöpft Seide mit 2 procentiger Salzsäure, kocht das Ungelöste mit Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Alkohol. — Durchsichtige, leimartige Masse. Quillt in Wasser stark auf und löst sich in heifsem Wasser leichter als Glutin. Eine selbst 1 procentige Lösung gelatinirt beim Erkalten; durch anhaltendes Kochen, oder Zusatz von etwas Essigsäure oder Kali, wird das Gelatiniren verhindert. Wird durch Tannin, Thonerdesulfat und die Salze der meisten schweren Metalle gefällt, nicht aber durch Essigsäure und Blutlaugensalz. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin, Serin (S. 465), sehr wenig Leucin und kein Glycin (CRAMER). Verhält sich gegen Baryt wie Fibroïn (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS).

Seide. Seide löst sich in Nickeloxydulammoniak, Baumwolle nicht (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). Seide löst sich leicht in Kupferoxyammoniak (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247); die Auflösung wird durch Säuren und Salze nur sehr unvollständig gefällt (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26). Nach OZANAM (*Fr.* 2, 83) löst sich Seide in Kupferoxyammoniak viel langsamer als Baumwolle und Leinen. Bleibt ein gemischtes Gewebe in SCHWEIZER'scher Lösung liegen, so ist nach $\frac{1}{2}$ Stunden die Baumwolle gelöst, nach 24 Stunden die Seide, so dass jetzt nur noch Leinenfaser übrig bleibt. Seide löst sich in alkalischer Glycerinkupferlösung (16 g Kupfervitriol, 140—160 g Wasser, 8—10 g Glycerin vom spec. Gew. = 1,24 und Natronlauge, bis sich der Niederschlag eben löst) (LÖWE, *J.* 1876, 924). Die Lösung wird durch HCl gallertartig gefällt. Uebergiefst man Seide mit Natronlauge und setzt $CuSO_4$ zu, so entsteht — bei Kupferüberschuss — eine blaue, bei Ueberschuss von Seide eine violette oder rothe Lösung (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1860, 566). Seide löst sich leicht in einer warmen Chlorzinklösung von 60°, welche durch ZnO möglichst neutral gemacht ist; Wolle und Pflanzenfasern lösen sich darin nicht (PERSOZ, *Fr.* 2, 82).

Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist verändertes (seines Blau beraubtes) Chlorophyll; aus grünlichen Cocons oder grünlicher Rohseide lässt sich unverändertes Chlorophyll ausziehen (PFEIFFER, *J.* 1872, 842).

Unterscheidung von Seide und Wolle von Pflanzenfasern. Seide und Wolle, auf einige Minuten in Pikrinsäurelösung getaucht und dann ausgewaschen, färben sich gelb, Pflanzenfasern nicht (POHL, *J.* 1852, 825). Ebenso verhält sich Chromsäurelösung (JACQUEMIN, *J.* 1874, 1031). Beim Erhitzen mit Zinnchlorid auf 130—150° schwärzen sich Baumwolle und Leinen, nicht aber Wolle und Seide (MAUMENÉ, *J.* 1850, 691). — Unterscheidung von Seide und Baumwolle durch Nickeloxydulammoniak (s. oben).

Unterscheidung von Seide und Wolle. Die Wolle ist schwefelhaltig; Prüfen mit kalischer Bleioxydlösung (E. KOPP, *J.* 1871, 1103). Gewöhnliche Salpetersäure löst Seide rasch, Wolle nicht (BARRESWIL, *J.* 1857, 649). Unterscheidung und Trennung von Baumwolle, Wolle und Seide: E. KOPP, *D.* 205, 563.

7. Hautfibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Findet sich in der thierischen Haut und wird derselben durch Essigsäure entzogen. Kalkwasser schlägt aus der essigsauren Lösung das Hautfibroïn nieder (REIMER, *J.* 1872, 1017). — Es löst sich in Alkalien, aber nicht in Kalkwasser. Verhält sich gegen Tannin und Eisensalze wie Coriin. Isomer mit Fibroïn.

8. Coriin $(C_8H_{10}N_2O_3)x$. *Vorkommen.* Findet sich in der frischen, thierischen Haut und ist die Substanz, welche das Zusammenkleben der Hautfasern bewirkt (REIMER, *J.* 1872, 1016). — *Darstellung.* Man behandelt reine Haut mit Kochsalzlösung oder Kalkwasser und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar, löst sich aber in überschüssiger Säure. Wird aus der alkalischen Lösung durch

Alaun gefällt, der Niederschlag ist in überschüssigem Alaun löslich. Wird nicht gefällt durch Eisenchlorid, wohl aber vollständig durch basisches Eisenoxydsulfat. Wird von Tannin oder Eichengerbsäure nur in saurer Lösung gefällt. Giebt nicht die Reaktionen der Proteïnkörper.

9. Spongin (Schwammsubstanz). *Vorkommen.* Bildet die organische Substanz der Badeschwämme (POSSELT, *A.* 45, 192; CROOCKEWIT, *A.* 48, 43). Durch verdünnte Salzsäure entzieht man den Schwämmen Kalksalze; das Ungelöste hält, nach dem Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether:

	POSSELT	CROOCKEWIT
C	48,4	46,5
H	6,3	6,3
N	16,2	16,2
S	—	0,5.

Löst sich sehr langsam in kalter Natronlauge (von 5 %), leicht aber beim Kochen. Liefert beim Kochen mit Wasser keinen Leim. Leicht löslich in warmem Vitriolöl und in kochender conc. Salzsäure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (STÄDELER, *A.* 111, 20). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) entstehen Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin (ST.). Wird von Kupferoxydammoniak langsam verändert.

10. Conchiolin. *Vorkommen.* Findet sich in einigen Muschelschalen und, wie es scheint, in der hornartigen Axe der Gorgonen (FRÉMY, *J.* 1854, 710). Bleibt, nach dem Behandeln der Muschelschalen (Austern u. s. w.) mit HCl, Wasser, Alkohol und Aether ungelöst zurück. — Hält C = 50,0; H = 5,9; N = 17,5 %. Wird durch Kochen mit Wasser nicht in Leim umgewandelt. Sehr langsam löslich in Alkalien und conc. Säuren. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin (SCHLOSSBERGER, *J.* 1860, 570).

11. Hyalin. *Vorkommen.* Bildet die derben, sehr elastischen, strukturlosen Häute der Mutterblasen der Echinococcen (LÜCKE, *J.* 1860, 595). Die mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Hüllen halten, nach Abzug (von 15,8 %) Asche:

	C	H	N
Junge Häute . . .	44,1	6,7	4,5
Aeltere Häute . . .	45,3	6,5	5,2.

Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; löst sich in Wasser bei 150°. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol, Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat gefällt, nicht aber durch Gerbsäure, $HgCl_2$, Blutlaugensalz. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glukose.

12. Nucleïn $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$. *Vorkommen.* Ist der Hauptbestandttheil der Kerne in den Zellen des Eiters (MIESCHER, *J. Th.* 1871, 14). Findet sich in den Kernen der Blutkörperchen von Vögeln und Schlangen (PLOSZ, *J. Th.* 1871, 14). Im Menschengehirn (JACKSCH, *J. Th.* 1876, 215). An Albumin gebunden in den Leberzellen (PLOSZ, *J. Th.* 1873, 182). An Protamin gebunden in den Samenfäden des Lachses und überhaupt in den Spermatozoen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 337; SERTOLI, *J. Th.* 1872, 285). In den Hefezellen (HOPPE s. dessen Medicin.-chem. Untersuch., 4. Heft, S. 486). In den Schimmelpilzen (STUTZER, *H.* 6, 572). — *Bildung.* Bleibt bei der Pepsinverdauung des (Milch-) Caseïns unlöslich zurück (LIUBAWIN, *J. Th.* 1871, 14). — *Darstellung.* Aus Sperma. Das mit heißem Alkohol erschöpfte Sperma wird mit 1 procentiger Salzsäure erschöpft, das Ungelöste mit $^1/_2$ procentiger Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl und Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 344). — Aus Eidotter, Caseïn. Die gehörig entfetteten Materialien werden mit, durch HCl angesäuerter, Pepsinlösung stehen gelassen, das Ungelöste in 1 procentiger Sodalösung aufgenommen, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen (LIUBAWIN, *Ж.* 11, 223; vrgl. MIESCHER, *J. Th.* 1871, 329). — Frisch gefälltes Nucleïn (aus Sperma) ist farblos, amorph, etwas löslich in Wasser; die Lösung wird durch Säuren getrübt. Durch längeres Stehen, namentlich unter starkem Alkohol, wird Nucleïn ganz unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien, Erden, Soda und Na_2HPO_4. Unlöslich in Alkohol, Aether, Glycerin und in sehr verdünnten Säuren. Löst sich in conc. Salpetersäure, in der Kälte, ohne Gelbfärbung; löst sich in conc. Salzsäure, die Lösung

wird durch Wasser sofort getrübt, nach einigen Minuten aber nicht mehr. Giebt weder mit MILLON's Reagenz, noch mit $CuSO_4$ und Alkali Proteïnreaktion. Wird durch Jod langsam und schwach gelb gefärbt. Die wässrige Nucleïnlösung wird durch $ZnCl_2$ und $CuSO_4$ gefällt. Der Kupferniederschlag ist grün, flockig, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Nucleïn reagirt (auf Lackmuspapier) deutlich sauer, zerlegt Carbonate und bildet Salze. Ausgezeichnet ist Nucleïn durch seine Resistenz gegen Verdauungsfermente. In Wasser quillt Nucleïn nicht auf. Durch verdünnte Säuren wird Nucleïn schon in der Kälte allmählich zersetzt, rascher beim Kochen mit Wasser und besonders mit Alkalien oder Erden. Hierbei scheiden sich phosphorsaure Salze ab. — Analysen von Nucleïn: 1. Aus Caseïn (LIUBAWIN). — 2. Aus Lachssperma (MIESCHER) — 3. Aus Eiter (HOPPE). — 4. Aus Eidotter (WORM, *J. Th.* 1873, 33). — 5. Aus dem Sperma des Stieres (MIESCHER). — 6. Aus Hefe (HOPPE), — 7. Aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 287). — 8. Aus Menschengehirn (JACKSCH).

	$C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	36,0	48,0	36,1	49,6	—	—	43,0	40,8	50,6
H	5,0	6,6	5,2	7,1	—	—	6,1	5,3	7,6
N	13,0	14,4	13,1	15,0	—	16,4	15,3	16,0	13,2
P	9,6	2,9	9,6	2,3	7,9	7,2	2,6	3,3—6,3	1,9.

Die Nucleïne aus Mohnkuchen, Erdnufskuchen, Rapskuchen, Baumwollsamen und Fleischfuttermehl haben einerlei Zusammensetzung. In denselben kommen auf 2 Thle. Phosphor, 19 Thle. Stickstoff und 5 Thle. Schwefel. Im Nucleïn aus Palmkuchenmehl ist aber das Verhältniss von P:N:S = 1:18:3 und im Hefennucleïn = 1:7:0,9 (KLINKENBERG, *H.* 6, 566).

Durch Fällen einer ammoniakalischen Spermanucleïnlösung mit $BaCl_2$ und Alkohol erhielt MIESCHER einen Niederschlag mit 22 % Ba, so dass er das Nucleïn $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$ als eine vierbasische Säure betrachtet. Die aufserordentlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Nucleïne deuten darauf hin, dass dieser Körper wohl nur ein Gemenge ist. Durch fraktionnirtes Lösen von Eidotternucleïn in 2 procentiger Sodalösung beobachtete WORM, dass der gelöste Antheil 7,9 %, der ungelöste Antheil blofs 2,7 % Phosphor enthielt. Durch fraktionnirtes Fällen einer Lösung von Caseïnnucleïn in Soda durch HCl fand LIUBAWIN, dass die ersten Niederschläge ärmer an Phosphor sind, wie die letzten. Die Nucleïne zeigen aber auch nicht immer ein übereinstimmendes Verhalten; entweder sind diese Unterschiede auf Rechnung von Beimengungen zu setzen, oder man hat es mit verschiedenen Nucleïnen zu thun. So ist das Lachsspermanucleïn etwas löslich in Wasser, das Caseïnnucleïn selbst in siedendem fast gar nicht. Letzteres zeigt nicht die MILLON'sche Proteïnreaktion, wohl aber Ersteres und auch das Eidotternucleïn. Spermanucleïn wird von Pepsin sehr schwer angegriffen, Caseïnnucleïn hingegen leicht, weshalb auch die Ausbeute an Caseïnnucleïn stets gering ist. Beim Kochen von Caseïnnucleïn mit Wasser gehen freie Phosphorsäure und ein Albuminat in Lösung. Je länger das Pepsin auf Caseïn einwirkt und je mehr Pepsin angewandt wird, um so phosphorreicher fällt das Nucleïn aus (LIUBAWIN). Aus der Lösung von Caseïnnucleïn in Natriumacetat werden durch Bleizucker Niederschläge (16—21 % Blei enthaltend) gefällt, die sich wenig in Essigsäure lösen, aber vollständig (zur trüben Flüssigkeit) in Ammoniak (LIUBAWIN, *Ж.* 11, 267). Beim Kochen von Hefenucleïn wird freie Phosphorsäure abgeschieden, aber weder NH_3 noch CO_2. Gleichzeitig scheidet sich ein phosphorfreier, albuminartiger Körper aus (KOSSEL). Frisch gefälltes Hefenucleïn löst sich beim Kochen mit Wasser vollständig; die Lösung hält Xanthin, ziemlich viel Hypoxanthin, ein Albuminat (das aus der Lösung durch Steinsalz gefällt wird) und einen peptonartigen Körper (KOSSEL, *H.* 4, 290). Beim Kochen von Caseïnnucleïn mit Wasser wird kein Hypoxanthin abgeschieden (LOEW, *J. Th.* 1880, 148).

13. Invertin Ist der Rohzucker invertirende Bestandtheil der Hefe (LIEBIG, *A.* 153, 8; HOPPE, *B.* 4, 810; GUNNING, *B.* 5, 821; DONATH, *B.* 8, 795). — *Darstellung.* Frische Presshefe wird bei höchstens 40° getrocknet, dann feingepulvert 6 Stunden lang auf 100—105° erhitzt, hierauf mit Wasser zum Brei angerührt und 12 Stunden lang bei 40° digerirt. Man filtrirt und giefst das Filtrat in das 5—6 fache Volumen Alkohol (von 95 %). Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag giebt nun an Wasser nur Invertin ab, das man wieder durch Alkohol (5—6 Vol.) fällt und mit absolutem Alkohol wäscht (M. BARTH, *B.* 11, 476). Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol büfst das Invertin an fermentirender Kraft ein (A. MAYER, *J. Th.* 1881, 449, 450). — Weifses Pulver, löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt beim Kochen mit Essigsäure und NaCl keinen Niederschlag. Giebt mit $CuSO_4$ und NaOH keine rothe Färbung. Wird durch Bleiessig und

Quecksilberoxydulnitrat gefällt, nicht aber durch gelbes Blutlaugensalz. Der Bleiniederschlag ist in Essigsäure unlöslich. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Leucin. 1 Thl. Invertin vermag bis zu 760 Thln. Rohrzucker zu invertiren (BARTH). Die fermentirende Wirkung des Invertins ist am gröfsten bei 52—53° (KJELDAHL, *J. Th.* 1881, 448), bei 31—48° (A. MAYER). Bei 51—55° verliert Invertin die Fähigkeit zu fermentiren, doch hängt diese Tödtungstemperatur von der Concentration der Zuckerlösungen ab. Je höher die Concentration ist, um so höher liegt die Tödtungstemperatur (A. MAYER). Trocknes Invertin verändert sich nicht bei 100°. Invertin wirkt auf Maltose, Dextrin, lösliche Stärke, Inulin und Gummin nicht ein. Es wird von Alkalien sehr leicht zersetzt. Hält nach Abzug von 22 % Asche (die MgO, CaO, KHO und H_3PO_4 enthält): C = 43,9; H = 8,4; N = 6,0; S = 0,6 % (BARTH).

14. **Mykoproteïn** $C_{25}H_{42}N_6O_9$. *Vorkommen.* In den Fäulnissbakterien; in der Bierhefe (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 20, 454). Findet sich nicht in Schimmelpilzen (SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 419). — Durch verdünntes Alkali wird aus Bierhefe ein Albuminat $C_{12}H_{21}N_3O_3$ ausgezogen (SCHÜTZENBERGER, DESTREM, *J.* 1879, 1006). — *Darstellung.* Entfettete Bakterien (erhalten durch Versetzen von Gelatinelösung mit Pankreas) werden mit 50 Thln. Kalilösung (von $^1/_2$%) einige Stunden auf 100° erwärmt, die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit festem Steinsalz gefällt. Der Niederschlag wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mit wenig Wasser übergossen, wodurch das beigemengte Kochsalz sich löst. — Ein Pfund Presshefe wird in 4—5 Thln. $2^1/_2$procentiger Salzsäure einige Minuten lang gekocht, die filtrirte Lösung durch festes Steinsalz gefällt und der Niederschlag nach einander mit Kochsalzlösung, Alkohol, Aether und Wasser gewaschen. — Frisch gefälltes Mykroproteïn bildet amorphe Flocken und ist in Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Löst sich, nach dem Trocknen bei 100°, nicht mehr vollständig in Wasser. Die Lösung in Kali ist linksdrehend ($\alpha = -79°$). Unlöslich in Salzlösungen, leicht löslich in heifsen, verdünnten Säuren. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkohol, wohl aber durch Pikrinsäure, Tannin, $HgCl_2$, gelbes Blutlaugensalz. Giebt mit HNO_3 nicht die Xanthoproteïnreaktion, färbt sich aber mit MILLON's Reagenz roth und liefert mit $CuSO_4$ und NaOH eine violette Färbung. Wird von Säuren in Pepton verwandelt. Liefert beim Schmelzen mit (5 Thln.) Kali: NH_3, Amylamin, Phenol (0,15% vom Gewicht des Mykroproteïns), Valeriansäure (38%), Leucin, sowie Spuren von Indol und Skatol (SCHAFFER, *J. pr.* [2] 23, 302).

CCLXIX. Umwandlungsprodukte der Albuminate.

1. **Syntonin** (Parapepton) $C_{144}H_{224}N_{36}SO_{42}$ (BOEDEKER). *Bildung.* Entsteht beim Auflösen von Myosin in verdünnter Salzsäure (KÜHNE) oder von (nicht koagulirten) Albuminaten in concentrirter Salzsäure, daher auch beim Behandeln von Fibrin (Fleisch) mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 73, 125). Die Bildungen von Syntonin aus Myosin erklärt sich durch eine Abspaltung von Kalk aus Myosin (DANILEWSKY, *H.* 5, 170). — *Darstellung.* Fein zerhacktes, mit Wasser gewaschenes und ausgepresstes Fleisch wird mit Salzsäure (von 0,1%) kalt ausgezogen und die filtrirte Lösung durch Alkali neutralisirt (LIEBIG). — Man löst koagulirtes Eiweifs oder Fibrin in rauchender Salzsäure und fällt aus der Lösung, durch Wasser, salzsaures Syntonin. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch Soda gefällt (HOPPE, *J.* 1864, 617). — Verhalten des Syntonins: DANILEWSKY, *H.* 5, 179. — Frisch gefälltes Syntonin ist flockig, gallertartig; unlöslich in Wasser, NaCl und Salmiaklösung (von 10—20%), leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure, in kohlensauren Alkalien. Die salzsaure Lösung ist linksdrehend; $\alpha = -72°$. Die Lösung in Natron wird durch Säuren HNO_3 und CO_2 gefällt, jene in NH_3 aber nicht (EICHWALD, *J.* 1869, 803). Verliert beim Liegen unter Wasser die Löslichkeit in Salzsäure und in Kalkwasser. Das in Kalkwasser unlösliche Syntonin wandelt sich beim Erwärmen mit Natronlauge (von 0,1%) auf 35—45° in gewöhnliches Syntonin um (D.). Mit Kalk verbindet sich Syntonin zu Myosin. Wird aus essigsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz völlig gefällt; der Niederschlag ist kalifrei und hält auf 108 Thle. $4HCy.FeCy_2$ 1580 Thle. Syntonin (BOEDEKER, *A.* 111, 201). Wird aus salzsaurer Lösung durch Kaliumplatincyanür gefällt; der Niederschlag hält 5,6% (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 68), 3,9—4,2% Platin (DIAKONOW, *Z.* 1868, 237). Wird beim Erhitzen mit Alkalien, selbst sehr verdünnter Sodalösung, in Alkalialbuminat umgewandelt (MÖRNER, *J. Th.* 1877, 10). Im Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt das Syntonin aus Fibrin einige Unterschiede vom Syntonin aus

Hühnereiweifs oder aus den Muskeln des Hechtes; das Fibrinsyntonin nähert sich den Alkalialbuminaten (Mörner).

2. Peptone. Als Peptone bezeichnet man die löslichen Umwandlungsprodukte durch Fermente: Pepsin (Magensaft, Magenverdauung) und Pankreasferment. In kleiner Menge findet sich Pepton im Harn bei verschiedenen Krankheitsprocessen (Hofmeister, *H.* 4, 265). Auch im Eiter scheint ein Eisweifspepton vorzukommen; jedenfalls besitzt die lebende Eiterzelle das Vermögen grofse Mengen Pepton zu bilden (Hofmeister, *H.* 4, 268). Die Albuminate werden überhaupt durch Berührung mit pflanzlichen oder thierischen Geweben (z. B. Lungen- und Nierengewebe) in Pepton umgewandelt (Pöhl, *B.* 14, 1355). — Die aus verschiedenem Material dargestellten Peptone besitzen sehr nahe dieselbe Zusammensetzung und zeigen meist auch ein übereinstimmendes Verhalten. Es ist aber zu bemerken, dass das Albuminpepton eine schwächere und das Caseïnpepton eine stärkere Linksdrehung zeigt, wie das Fibrinpepton (Henninger, *J. Th.* 1878, 26). Die in einer concentrirten Fibrinpeptonlösung durch Essigsäure und NaCl oder durch NHO_3 bewirkte Färbung löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen. Die Lösung trübt sich nicht beim Kochen, aber beim Erkalten scheidet sich alles Pepton wieder aus (Adamkiewicz, *J. Th.* 1878, 22). Diese Reaktion gelingt nicht mit Albuminpepton (Maly, *J. Th.* 1878, 22). Pepton hat eine kleinere Verbrennungswärme (4900 Cal.) als Eiweifs (Danilewsky, *J. Th.* 1881, 9).

Obgleich die Zusammensetzung der Peptone sich nur wenig von derjenigen ihrer Stammsubstanzen entfernt (Maly, *J. pr.* [2] 11, 112) für Fibrin: C = 52,5; H = 7,0; N = 17,3 und für das daraus dargestellte Pepton: C = 51,4; H = 7,0; N = 17,1), so ist die Peptonbildung doch auf eine Hydratation der Proteïnkörper zurückzuführen. Danilewsky (*Ж.* 13, 19; *J.* 1880, 1043) wandelte gewogene Mengen Albumin durch (gewogene Mengen) Pankreatin um und beobachtete (durch Wägen der bei 100° getrockneten Produkte, unter Anwendung der erforderlichen Correktionen), dass je 100 Thle. peptonisirtes Albumin im Mittel 6,2% Wasser aufgenommen hatten. Bei der Peptonbildung (vermittelst Pepsin oder Trypsin) lassen sich drei Hydratationsvorgänge wahrnehmen (Danilewsky, *J. Th.* 1881, 32). [Bei der Peptonbildung wird weder CO_2 (Hoppe, Kistiakowsky, *J. Th.* 1876, 36), noch NH_3 (Kossel, *J. Th.* 1876, 36) abgeschieden].

Damit in Uebereinstimmung steht auch die Thatsache, dass Pepton, durch Erhitzen für sich auf 160—170° (Hofmeister, *H.* 2, 206) oder mit Essigsäureanhydrid auf 80° (Henninger, *J. Th.* 1878, 25) in einen proteïnartigen Körper umgewandelt wird, der sich fast ganz wie Syntonin verhält. — Nach Pöhl (*B.* 14, 1355) kann Pepton schon durch Behandeln mit Alkohol und Alkalisalzen in fällbares Eiweifs zurückverwandelt werden.

1. **Propepton** (Hemialbumose). *Vorkommen.* Im osteomalacischen Harne (Bence Jones, *J.* 1847/8, 930). Im Knochenmark (?) (Fleischer, *J. Th.* 1880, 32). — *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt von Fibrin durch Verdauungsfermente (Kühne, *J. Th.* 1876, 180; Schmidt-Mülheim, *J. Th.* 1880, 23; Adamkiewicz, *J. Th.* 1880, 22). — *Darstellung.* 50 g käufliches Peptonum siccum werden in 500 ccm einprocentiger Kochsalzlösung in der Wärme gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Zum Filtrate setzt man, nach dem Erkalten, festes Kochsalz (etwa 37,5 g pro 100 ccm), bis ein Theil des Salzes ungelöst bleibt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung, löst ihn in 300 ccm warmen Wassers, fällt mit viel NaCl und etwas Essigsäure und bringt die wässrige Lösung des Niederschlages auf den Dialysator. Die filtrirte Flüssigkeit im Dialysator wird eingeengt und durch absol. Alkohol gefällt (E. Salkowsky, *J. Th.* 1880, 26; vrgl. Pekelharing, *J. Th.* 1880, 28). — Pulver; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem. Fast aschefrei. Linksdrehend. Wird durch 14stündiges Erhitzen auf 140° unlöslich in Wasser. Durch wenig Alkali oder Säure bleibt eine heifs bereitete Propeptonlösung auch in der Kälte klar; durch Neutralisation fällt der gelöste Antheil aus. Wird aus den Lösungen durch Salpetersäure gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Alkohol, so wird er krystallinisch; beim Eintrocknen wandeln sich aber die Krystalle in Kugeln um (Sch.). Der durch HNO_3 bewirkte Niederschlag löst sich beim Erwärmen unter intensiver Gelbfärbung und fällt beim Erkalten wieder aus. Wird aus den Lösungen auch durch Essigsäure und NaCl oder Essigsäure und Blutlaugensalz gefällt; die Niederschläge lösen sich aber in der Wärme und fallen beim Erkalten wieder aus (Unterschied von Albumin). Durch NaCl ist die Fällung weniger vollständig, als durch Zusatz von Essigsäure. Wird von Eisenoxydacetat (Schmidt-M., *J. Th.* 1880, 173) und von Phosphorwolframsäure gefällt. Geht bei weiterer Behandlung mit Pepsin in Pepton über.

2. **Pepton.** *Darstellung.* Man löst entfettetes Fibrin durch salzsaure Pepsinlösung, neutralisirt (nach 2—3 Tagen) mit Soda, kocht auf, filtrirt und bringt das eingedunstete Filtrat in

einen Dialysator. Der Dialysatorinhalt wird mit Alkohol gefällt (MALY, *J. pr.* [2] 11, 107). — HERTH (*H.* 1, 282) reinigt dass Weiße von Hühnereiern durch Behandeln mit einprocentiger Phosphorsäure, Waschen mit kochendem Wasser und löst es dann durch Digeriren mit phosphorsäurehaltiger Pepsinlösung (mit 0,65 % H_3PO_4) bei 40°. Nach einigen Stunden wird die Lösung heiß mit $PbCO_3$ neutralisirt, das Filtrat durch H_2S entbleibt, dann im Wasserbade concentrirt und mit starkem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und schließlich durch Aether entfettet. — Nach HENNINGER (*J. Th.* 1878, 23) wird entfettetes Caseïn oder Albumin (beide durch Dialyse gereinigt) oder (mit einprocentiger Salzsäure behandeltes) Fibrin mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (von 0,3 %) bei 44° digerirt, die Lösung mit Baryt neutralisirt, bei 60—90° verdunstet und durch wässrigen Alkohol zunächst Farbstoffe gefällt und dann durch Alkohol (von 98 %) Pepton.

Verbreitung des Peptons im Thierkörper: HOFMEISTER, *H.* 6, 51, 59. Analysen: 1. Eiweißpepton (HERTH); 2. Eiweißpepton (HENNINGER); 3. Fibrinpepton (MALY); 4. Fibrinpepton (HENNINGER); 5. Caseïnpepton (HENNINGER).

	1.	2.	3.	4.	5.
C	52,3	52,3	52,5	51,4	52,1
H	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
N	16,6	16,4	17,3	16,7	16,1.

Der Schwefelgehalt des Peptons ist ebenso groß wie in den Albuminaten: er beträgt 1,2 % (KOSSEL, *J. Th.* 1876, 36). Die durch fraktionnirtes Fällen erhaltenen Peptonniederschläge besitzen einerlei Zusammensetzung (HERTH; HENNINGER).

Pepton löst sich sehr leicht in Wasser und wird daraus durch Alkohol in farblosen Flocken gefällt, welche nach dem Trocknen eine gummiartige, rissige Masse bilden. Die Löslichkeit des Peptons in Wasser wird weder durch langes Verweilen unter Alkohol, noch durch Kochen mit Alkohol vermindert. Pepton ist unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Säuren, Alkalien oder Alkalisalze: auch nicht durch Essigsäure und Blutlaugensalz (Unterschied von Proteïnkörpern). Pepton wird gefällt durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, durch $HgCl_2$, Phosphormolybdänsäure (BRÜCKE, *Z.* 1871, 60), Pikrinsäure, Tannin, $PtCl_4$, durch Jodquecksilber-Jodkalium, Bromwasser (TANRET, *J. Th.* 1881, 131). Pepton wird nicht gefällt durch Bleiacetat oder $CuSO_4$ (SCHULZE, BARBIERI, *J. Th.* 1881, 34). — Die Lösung von Pepton in Eisessig giebt mit Mineralsäuren schleimige, in Wasser lösliche Niederschläge, welche aus einer Verbindung des Peptons mit der angewandten Säure (HCl, HNO_3, H_2SO_4) bestehen (HENNINGER). — Verhalten des Peptons: ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1877, 28; 1878, 21.

Reaktionen auf Pepton. Die eisessigsaure Peptonlösung nimmt auf Zusatz von Vitriolöl dieselbe violette Färbung an und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum, wie die gleiche Lösung der Albuminate (ADAMKIEWICZ, *B.* 8, 162). — Versetzt man eine reine Peptonlösung mit etwas Natronlauge und giebt 1—2 Tropfen einer höchst verdünnten, fast farblosen Kupfervitriollösung hinzu, so tritt eine deutliche, blassrosa Färbung ein; bei Gegenwart von Albuminaten ist die Lösung violett und bei Anwendung reiner Albuminate rein blau gefärbt. Bei dieser Reaktion ist jeder Ueberschuss an Kupferlösung zu vermeiden (GORUP, *B.* 8, 1512; vrgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61).

Pepsin. Ist das lösliche, verdauende Ferment in der Magenschleimhaut. — *Darstellung.* Die abpräparirte und zerkleinerte Magenschleimhaut eines Schweines oder Kalbes wird mit verdünnter Phosphorsäure ausgezogen und die Lösung mit Kalk gefällt (BRÜCKE, *J.* 1861, 789). Den Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure und bringt die Lösung in einen Dialysator. Dadurch werden die Salze der Lösung entzogen, und man erhält eine sehr wirksame Verdauungsflüssigkeit, die trotzdem sehr arm an festen Stoffen ist (MALY, *J. pr.* [2] 11, 104). — Nach WITTICH (*J.* 1870, 894) bleibt die zerkleinerte Magenschleimhaut (8 Tage lang) mit Glycerin in Berührung. Dann wird die Lösung durch Alkohol gefällt uud der Niederschlag in salzsäurehaltigem Wasser (4—8 ccm rauchender Salzsäure auf 1 l Wasser) gelöst. Eine sehr wirksame Verdaungsflüssigkeit erhält man durch 6—8-stündiges Ausziehen der zerkleinerten Magenschleimhaut mit ½—1 l salzsäurehaltigen Wassers (das Ausziehen der Schleimhaut kann 5—6 mal mit einer gleichen Menge salzsäurehaltigen Wassers wiederholt werden). — Für die Darstellung im größeren Maßstabe wird der salzsaure Auszug der Magenschleimhaut durch NaCl gefällt und der abgepresste Niederschlag mit Milchzucker versetzt (behufs Anwendung in der Medicin) (SCHEFFER, *J. Th.* 1873, 150). — Prüfung: PETIT, *J. Th.* 1880, 309. Pepsin vom Schwein ist zehnmal so wirksam als das vom Schaf (PETIT). Pepsin äußert seine verdauende Kraft besonders in Gegenwart von etwas freier Salzsäure; bei Anwendung von 0,2—0,4 % Pepsin am meisten mit 0,03—0,07 % Salzsäure (PETIT). Alkalien verhindern die Wirkung des Pepsins.

Pepsinogen. Nach EBSTEIN und GRÜTZNER (*J. Th.* 1873, 172) findet sich in den Hauptzellen des Fundus, resp. in den Drüsenzellen des Pylorus kein freies Pepsin, sondern Pepsinogen, eine Verbindung von Pepsin mit Albuminaten. Spaltet man aus dieser Verbindung, durch NaCl, das Pepsin ab, so bleibt das Albuminat intakt, verwendet man aber Salzsäure, so erfolgt mit der Bildung von freiem Pepsin zugleich die Lösung der Albuminate. Nach LANGLEY (*J. Th.* 1881, 275) enthält die Magenschleimhaut nur Pepsinogen und höchstens Spuren von Pepsin. Durch Sodalösung (von $^1/_2$—$1^0/_0$) wird Pepsin sehr schnell zerstört, Pepsinogen aber nur langsam angegriffen.

Peptone durch Pankreasverdauung. In der frischen (lebenden) Bauchspeicheldrüse ist meist kein Eiweiſs verdauendes Ferment (Pankreatin) vorhanden, wohl aber Zymogen, das durch Erwärmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Alkalien) Pankreatin abspaltet (HEIDENHAIN, *J. Th.* 1875, 176; vrgl. dagegen WEISS, *J. Th.* 1876, 177). Bleibt das Pankreas 24 Stunden liegen, so ist das Zymogen in Pankreatin übergegangen. Zymogen und Pankreatin können der Drüse durch Glycerin entzogen werden. Die Umwandlung von Zymogen in Pankreatin erfolgt durch 10 Minuten langes Einleiten von Sauerstoff in eine Zymogenlösung, ebenso durch Wasserstoffsuperoxyd, am raschesten aber durch Platinmoor. Die Pankreatinbildung ist daher wahrscheinlich auf eine Oxydation zurückzuführen (PODOLINSKI, *J. Th.* 1876, 175). In Gegenwart von Salzen, besonders von Soda, löst Pankreatin Albuminate (Fibrin u. s. w.) unter Bildung von Pepton, Leucin und Tyrosin.

KÜHNE (*J. Th.* 1876, 178) hat das fibrinverdauende Pankreasferment **Trypsin** genannt. Zu seiner Darstellung wird der Drüsenextrakt mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser bei 0° gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag mit einprocentiger Essigsäure digerirt, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisirt und die nochmals filtrirte Lösung bei 40° verdunstet. Durch Dialyse und wiederholte Fällung mit Alkohol wird das Trypsin gereinigt. — Das Trypsin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Glycerin. Löst beim Erwärmen Fibrin fast momentan und in sehr groſser Menge. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird aus der Lösung durch Salicylsäure gefällt (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 272). Wirkt nicht auf Stärke. Bei der Einwirkung auf Collagen entsteht Leimpepton, aber weder Glycin, noch Leucin. Beim Kochen mit Wasser zerfällt Trypsin in 20 $^0/_0$ koagulirtes Albumin und 80 $^0/_0$ Antipepton (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 179). Bei der Trypsinverdauung wandeln sich die Albuminate zunächst in Peptone um, dann wird die Hälfte des Peptons („Hemipepton") weiter zersetzt (KÜHNE). Das Pankreasferment ist gegen Hitze viel resistenter als Pepsin (HÜFNER, *J. Th.* 1872, 360); es verliert seine verdauende Kraft selbst bei 160° nicht (SALKOWSKY, *J. Th.* 1877, 286). Während KÜHNE's Trypsin ohne Wirkung auf Stärke ist, wandelt Pankreasauszug Stärke in Dextrin, Maltose und Glukose um (MUSCULUS, MERING, *J. Th.* 1878, 51), was nach NASSE (*J. Th.* 1877, 62) nicht der Fall sein soll. — Die Peptone aus Blutfibrin und Pflanzencaseïn haben einerlei Zusammensetzung und Eigenschaften; sie sind sauerstoffreicher als die Pepsinpeptone (KISTIAKOWSKY, *J. Th.* 1874, 17). (Der Sauerstoffüberschuss mag vielleicht davon herrühren, dass K. zur Reinigung der Peptonlösungen Silberoxyd anwandte, das oxydirend gewirkt zu haben scheint, — vrgl. übrigens unten). — Bei der Einwirkung von reinem Pankreasferment auf Blutfibrin beobachtete SALOMON (*B.* 11, 574) nebenbei die Bildung von Xanthin und Hypoxanthin. Bei der Verdauung von Gelatin (Tischlerleim) durch Pankreas bilden sich (nach 18 Stunden) viel Valeriansäure und Leimpepton (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Dieses ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Es giebt die Biuretreaktion; die Zusammensetzung ist eine ähnliche wie jene der Peptone aus Blutfibrin und Pflanzencaseïn (KISTIAKOWSKY — s. oben).

Pepton aus	Tischlerleim	Knochenleim	Blutfibrin	Pflanzencaseïn
C	41,1	40,2	43,4	46,7
H	6,8	7,3	7,0	7,1
N	15,3	15,5	16,2	16,3
S	—	—	0,8	0,9.

Verbindung $C_{21}H_{36}N_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Pankreasferment auf Pepton (DANILEWSKY, *B.* 13, 2132). — *Darstellung.* Man versetzt Albuminate (Eieralbumin, Caseïn, Blutfibrin, Syntonin) mit einer Glycerinpankreatinlösung (10—15 ccm auf 100 g trockenes Albuminat), erwärmt anfangs auf 35° und hält dann die Lösung 2—5 Tage lang bei 10—15°, bis alles Eiweiſs peptonisirt ist, aber durch HNO_3 noch kein Indol nachgewiesen werden kann. Dann verdampft man die filtrirte Lösung zum Syrup und giebt etwas Alkohol hinzu. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystallkörner werden mit Alkohol (von $30^0/_0$), dann mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt mit Alkohol (von 30—$50^0/_0$) ausgekocht. Die alkoholischen

Auszüge werden heifs filtrirt und bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft. — Kreideartige Masse, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, gar nicht in kaltem Alkohol und Aether; nicht sehr löslich in heifsem Wasser und in heifsem, wässrigem Alkohol. Zeigt die gewöhnlichen Tyrosinreaktionen, giebt aber auch mit NHO_3 und NH_3 die Inositreaktion. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Bei 20—30stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (von 5—20%) entsteht wenig einer

Verbindung $C_{15}H_{21}NO_8$, die aus heifsem Alkohol krystallisirt und ebenfalls die Tyrosin- und Inositreaktion giebt.

Elastinpepton s. S. 2096.

Umwandlungsprodukte des β-Eieralbumins durch Alkalien und Säuren (Danilewsky, *Ж.* 12, 106, 158). Beim Behandeln von Eieralbumin mit verd. Natronlauge (von 0,2—2%) entstehen Protalbinkörper und Peptone. Erstere bilden sich zuerst und bei Anwendung der schwächeren Lauge; letztere entstehen bei längerer Einwirkung der stärkeren Lauge. Die Protalbinkörper sind wenig löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Sie reagiren sauer, zerlegen kohlensaure Salze und halten weder CaO noch Phosphorsäure. Protalbinkörper finden sich in der Milch, dann im Blutserum, Eigelb, Gehirn, Sperma, in den Mandeln, Nüssen und Kartoffeln. Zu ihnen gehören:

1. **Protalbin.** Unlöslich in Wasser; löslich in kochendem Alkohol von mindestens 38%, die Lösung scheidet beim Erkalten alles Gelöste in Körnern ab.

2. **Protalbinin.** In heifsem Alkohol leichter löslich als Protalbin. Bildet ebenso wie dieses beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) Na_2S.

3. **Protalborangin.** Löslich in kochendem Alkohol von 33—35%, am besten in Alkohol von 45%; scheidet sich beim Erkalten nicht völlig ab. Vertheilt sich in kaltem Wasser rasch zu einer milchigen Flüssigkeit.

4. **Protalbroseïn.** Löst sich bei 65° in Alkohol von 30—32% und scheidet sich beim Erkalten flockig ab. Sehr wenig löslich in Wasser.

Protalbin und Protalbroseïn enthalten Schwefel, bilden aber beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) kein Na_2S. Werden diese Körper — bei Abwesenheit von Säuren oder Alkalien — wiederholt mit Alkohol (von 96—98%) eingekocht, so hinterbleibt beim Protalbroseïn ein intensiv rosenrother Rand, beim Protalborangin ein weniger intensiver orangefarbener Rand und beim Protalbinin ein noch weniger intensiver strohgelber Rand. Durch Behandeln mit Natron wird den Körpern Schwefel entzogen und es geht das Protalbin in Protalbinin, dieses in Protalborangin und dann in Protalbroseïn über. Durch eine stärkere Natronlösung (2—3%) gehen die Protalbinkörper in Protalbogen über. Dieses entsteht auch durch Einwirkung von wenig Pankreasferment auf β-Eieralbumin, in Gegenwart von schwacher Natronlösung. Es löst sich in Alkohol von 10—15%, wenig in solchem von 20—25% und gar nicht in Alkohol von 35%. Durch eine stärkere Einwirkung des Pankreasfermentes entstehen nach einander

Pseudopepton, Pepton und **Subpepton.** Ersteres löst sich gut in Alkohol von 30—35%, wenig in Alkohol von 40—45% und nur spurenweise in Alkohol von 60% Pepton löst sich gut in kaltem Alkohol von 70—75%, wenig in Alkohol von 80—85%. Pepton und Subpepton finden sich in der Milch (Danilewsky, *Ж.* 13, 111). Subpepton löst sich in kaltem Alkohol von 85—90%. Protalbogen und die drei Peptonkörper lösen sich in Wasser, ihre Lösung reagirt sauer und zerlegt Carbonate.

Durch Behandeln mit verd. Salzsäure (von ½—2%) wird β-Eieralbumin zunächst in Syntonid umgewandelt. Dieses wird aus der sauren Lösung beim Neutralisiren gefällt, ist unlöslich in Wasser und in kochendem Alkohol (von 40—60%). Es geht durch weitere Einwirkung von Säure in Syntoprotalbinkörper (α, β, γ) und dann in Syntogen und Peptone über. Durch Kochen mit Wasser wandeln sich die in Wasser unlöslichen Syntoprotalbinkörper in eine wasserlösliche Modifikation um. Syntoprotalbinkörper finden sich in den Muskeln, der Milz, den rothen Blutkörperchen und ferner in Pflanzensamen, Getreide, Reis, Erbsen u. s. w. und in den Molken (Danilewsky, *Ж.* 13, 110). Die niederen Glieder der Protalbin- oder Peptonkörper können in die höheren zurückverwandelt werden. Vermischt man z. B. eine Barytlösung von Subpepton mit einer Lösung von Subpepton in Schwefelsäure, so wird Pepton gebildet. Ebenso kann dieses in Pseudopepton übergeführt werden u. s. w.

Pflanzenpepsin. *Vorkommen.* In den Wickensamen (Gorup, *B.* 7, 1478), in den Samen von Cannabis sativa und von Linum usitatissimum, sowie in gekeimter Gerste (gelbes Darrmalz) (Gorup, *B.* 8, 1510) findet sich ein Ferment, das energisch Stärke in Traubenzucker und Fibrin in Pepton verwandelt. — Es kann aus den Samen durch Glycerin

ausgezogen werden und wird daraus durch Alkohol gefällt. Es löst sich in Wasser und Glycerin. Bei der Fibrinverdauung durch Wickenferment wird nur Pepton gebildet, aber kein Leucin und Tyrosin.

Ein mit dem Pepsin der Magenschleimhaut identisches Pepsin findet sich nach GORUP und WILL (*B.* 9, 675) in den Drüsen im Innern des Schlauches von Nepenthes-Arten (N. phyllamphora *Willd.*, N. gracilis *Korth.*). Das Sekret der Kannen dieser Pflanzen ist neutral, aber bei den durch Insekten gereizten Pflanzen sauer. Das saure Sekret wirkt auf Albuminate (Fibrin, Fleisch ...) lebhaft peptonisirend. Auch Knochenleim wird davon gelöst, auf Stärke ist das Sekret aber ohne Wirkung. Das neutrale Sekret ist wirkungslos, auf Zusatz von wenig Salzsäure wirkt es aber sofort peptonisirend.

3. **Pflanzenpepton.** In der Bierwürze finden sich: 1) Malzpepton, das sich vom gewöhnlichen Pepton durch die Fällbarkeit mit Na_2SO_4 und Essigsäure, durch optische Inaktivität und durch Indifferenz gegen die Biuretreaktion unterscheidet und 2) Malzparapepton, das sich von gewöhnlichem Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inaktivität unterscheidet (GRIESSMAYER, *B.* 10, 619).

Die Pflanzen enthalten sehr kleine Mengen Pepton. Konstant scheint es in den Keimlingen aufzutreten. In 3-tägigen Lupinenkeimlingen fanden SCHULZE und BARBIERI (*J. Th.* 1881, 35) 0,2%, in 14—16-tägigen aber nur 0,02% Pepton. Aus Conglutin (mit Pepsin) dargestelltes Pepton gab alle Reaktionen des Fibrinpepton (SCH., B.).

CCLXX. Aromatische Phosphorverbindungen.

Eine allgemeine Bildungsweise aromatischer Phosphorverbindungen beruht auf der Wechselwirkung von Phosphorchlorür und Quecksilberradikalen.

$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)Cl$$
$$\text{und } C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Einfacher erfolgt die Bildung von Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$, wenn ein Gemenge von Benzol und Phosphorchlorür anhaltend durch eine erhitzte Röhre geleitet wird. $C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl$. Bei den Homologen des Benzols geht letztere Reaktion nur zu einem kleinen Theil vor sich. Wie es scheint, tritt hierbei der Phosphor direkt in den aromatischen Kern ein: $C_6H_5.CH_3 + PCl_3 = CH_3.C_6H_4.PCl_2 + HCl$. Es gelingt aber die Homologen des Phosphenylchlorids (und dieses selber) darzustellen durch längeres Kochen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Eine Reihe isomerer Phosphine entsteht durch den Eintritt des Phosphors in die Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Bildung dieser Phosphine erfolgt, ganz wie bei den Phosphinen der Fettreihe, durch Behandeln von PH_4J mit Zinkoxyd und dem Chlorid des aromatischen Alkohols.

$$2C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_3.HJ + ZnO = 2C_6H_5.PH_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O$$
$$\text{Benzylchlorid} \qquad \text{Benzylphosphin}$$

$$2C_6H_5.CH_2Cl + PH_3.HJ + ZnO = (C_6H_5.CH_2)_2.PH + HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Aus dem Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ lassen sich alle übrigen Phenylphosphorderivate darstellen. Dieselben zerfallen in zwei Reihen, je nachdem sie drei- oder fünfwerthigen Phosphor enthalten.

$C_6H_5PCl_2$	$C_6H_5PCl_4$
$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5PCl_2Br_2$
C_6H_5PS	$C_6H_5PCl_2O$
$C_6H_5P(OH)_2$	$C_6H_5PCl_2S$
	$C_6H_5PO(OH)_2$
	$C_6H_5PJ_2.HJ.$

Es sind aber auch Verbindungen $C_6H_5PCl_2Br_4$ und $C_6H_5PBr_6$ bekannt. Phosphenylchlorid verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Sauerstoff und Schwefel. Die Chlorderivate tauschen, beim Behandeln mit Wasser, das Chlor gegen Hydroxyl aus. Die einbasische phosphenylige Säure $C_6H_5P(OH)_2$ wird durch Oxydationsmittel leicht in die zweibasische Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ übergeführt. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf Phenylphosphorchlorür entstehen Alkylderivate des Phenylphosphins.

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Dieselben haben einen stärker basischen Charakter als das Phenylphosphin. Während Letzteres zwar ein Platindoppelsalz bildet, sich aber nur mit (1 Mol.) Jodwasserstoff verbindet, gehen Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure ein. Die tertiären Alkylphosphine gehen durch Alkyljodüre sehr leicht in Jodüre von Phosphoniumbasen über, die nur an Silberoxyd — aber nicht an Kali — das Jod abgeben. Das Phenylphosphin und seine Alkylderivate verhalten sich wie sehr schwache Basen. Dafür vereinigen sie sich leicht mit elektronegativen Elementen (O, S, Cl . . .). Aehnlich verhält sich das Benzylphosphin. Ganz abweichende Eigenschaften zeigt aber das Dibenzylphosphin $(C_6H_5.CH_2)PH$. Es verbindet sich nicht mit Säuren und absorbirt auch direkt keinen Sauerstoff.

1. Phenylverbindungen. 1. **Phenylphosphohydrür** $C_6H_6P_4 = C_6H_5.P_4.H$. *Bildung.* Entsteht, neben $(C_6H_5)_2P_5O_2H$, $(C_6H_5)OP(OH)_2$ und $(C_6H_5)_2PO_2H$, wenn man 1 Mol. Phosphenylchlorid mit 1 Mol. H_2O bei 100° zerlegt und das Produkt erst auf 200° und dann auf 260° erhitzt (MICHAELIS, GÖLTER, *B.* 11, 885). Dieselben Produkte werden bei der Reaktion von $C_6H_5PCl_2$ auf $C_6H_5P(OH)_2$ gebildet. $C_6H_5PCl_2 + C_6H_5P(OH)_2 = 2C_6H_5PO + 2HCl$. — $5C_6H_5.PO = (C_6H_5)_4P_2O_3 + P_2 + C_6H_5.PO_2$. — $5C_6H_5.PO + H_2O + P_8 = 2C_6H_5.P_4H + 3C_6H_5.PO_2 = 2(C_6H_5)_2P_5O_2H + C_6H_5PO_2$.

Aus dem Produkte der Einwirkung zieht Wasser Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ aus, dann wird durch Alkohol Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO(OH)$ entfernt. Den Rückstand nimmt man in CS_2 auf und erhält dann beim Stehen gelbe Flocken von $C_6H_5.P_4H$, während die in kaltem CS_2 äufserst leicht lösliche Verbindung $(C_6H_5)_2P_5O_2H$ gelöst bleibt. Eine gröfsere Menge Phenylphosphohydrür erhält man bei der langsamen Zersetzung von $PC_6H_5.Cl_2$ an feuchter Luft. — Dunkelgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Verbrennt im Chlorgase. Mit CO_2 verdünntes Chlorgas bildet PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.PCl_4$. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure, dabei Phosphenylsäure und Phosphorsäure bildend.

2. **Verbindung** $C_{12}H_{11}P_5O_2 = (C_6H_5)_2P_5O_2H = C_6H_5.P_4H + C_6H_5.PO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder $C_6H_5P(OH)_2$ auf $C_6H_5PCl_2$ (s. Phenylphosphohydrür). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; äufserst leicht löslich in CS_2. Entzündet sich in reinem Chlorgase unter Abscheidung von Kohle; in verdünntem entstehen PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.POCl_2$. Salpetersäure erzeugt Phosphenylsäure und Phosphorsäure.

3. **Diphosphobenzol** $C_6H_6P_2O = C_6H_5.P:P.OH$. *Bildung.* Beim Durchleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch $C_6H_5.PCl_2$ (MICHAELIS, *B.* 8, 499). Das Produkt wird durch Zerreiben mit Alkohol gewaschen. $PC_6H_5.Cl_2 + 2PH_3 = P_2C_6H_5.Cl + HCl + PH_3$ und $P_2C_6H_5.Cl + C_2H_5.OH = P_2C_6H_5.OH + C_2H_5.Cl$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Wird von warmer Salpetersäure zu Phosphenylsäure und Phosphorsäure oxydirt.

4. **Phosphobenzol** $C_{12}H_{10}P_2 = C_6H_5.P:P.C_6H_5$. *Bildung.* Man übergiefst Phenylphosphin tropfenweise mit Phosphenylchlorid, wobei durch das Gefäfs fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wird. Zuletzt erwärmt man ganz gelinde und wäscht mit Wasser und dann mit alkoholfreiem Aether (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 812). $C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2 = (C_6H_5)_2P_2 + 2HCl$. — Schwachgelbes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether; leicht löslich in heifsem Benzol. Oxydirt sich allmählich an der Luft zu Diphosphenyloxyd $(C_6H_5)_2P_2O$. Schmelzp.: 149—150°. Zerfällt, wenn es längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, in Phosphor und Tetraphenyldiphosphin (?) $2(C_6H_5)_2P_2 = P_2 + (C_6H_5)_4P_2$. Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; mit durch CO_2 verdünntem Chlor wird Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_4$ erhalten. Verdünnte Salpetersäure oxydirt heftig zu phosphenyliger Säure. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure werden Phenylphosphin und phosphenylige Säure gebildet. $(C_6H_5)_2P_2 + 2HCl = C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2$ und $C_6H_5.PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5P(OH)_2 + 2HCl$.

5. **Phenylphosphin** $C_6H_7P = C_6H_5.PH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von $C_6H_5.PJ_2.HJ$ mit Alkohol. Bei der Destillation von phosphenyliger Säure. $3C_6H_5P(OH)_2 = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5PO(OH)_2$. — *Darstellung.* Man trägt rohes Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ allmählich in überschüssigen Alkohol ein und destillirt die filtrirte Lösung im CO_2-Strome (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 808). — Höchst durchdringend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,001 bei 15°. Siedep.: 160—161°. Oxydirt sich sehr schnell an der Luft, dabei in phosphenylige Säure übergehend. Entzündet sich beim Einleiten von Sauerstoff. Verbindet sich bei 100° leicht mit (1 At.) Schwefel zu $C_6H_5.PH_2S$. Bei überschüssigem Schwefel treten noch H_2S und $(C_6H_5.P)_3S$ (?) auf. Concentrirte Mineralsäuren sind meist ohne Einwirkung

(aufser HNO_3). Verbindet sich nur mit HJ und giebt ein Platindoppelsalz. $COCl_2$ wirkt leicht ein nach der Gleichung: $C_6H_5.PH_2 + 2COCl_2 = C_6H_5.PCl_2 + 2CO + 2HCl$. Beim Kochen von Phenylphosphin mit Chloroform und alkoholischem Kali entsteht phosphenylige Säure: $C_6H_5.PH_2 + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_5.PHO_2K + 3KCl + CH_3(OH) + H_2O$. — CS_2 und Phenylphosphin verbinden sich bei 150° zu $C_{14}H_{12}P_2S_3$ (MICHAELIS, DITTLER, *B.* 12, 338). — $(C_6H_5PH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, in Wasser fast unlösliche Krystalle. — $C_6H_5PH_2.HJ$. Trockener Jodwasserstoff wird von Phenylphosphin begierig absorbirt. Nadeln. Schmelzp.: 138°. Wird von Wasser in seine Componenten zerlegt.

6. **Phosphenylchlorid** $C_6H_5.PCl_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Phosphortrichlorid und Benzol durch ein glühendes Rohr; aus Quecksilberphenyl und PCl_3 bei 180°. (MICHAELIS, *A.* 181, 280). In hoher Temperatur zersetzen sich Benzol und PCl_3 auch zu Diphenyl, HCl und freien Phosphor (KÖHLER, *B.* 13, 1624). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch gleicher Volume Benzol und Phosphortrichlorid zum Sieden und leitet die Dämpfe durch eine aufwärts gerichtete, zum Glühen erhitzte Porzellanröhre. (Apparat hierzu s. *A.* 181, 283.) Das Produkt wird destillirt und darauf über etwas Phosphenyltetrachlorid rektificirt. Um den beigemengten Phosphor zu entfernen ist es besser das rohe Phosphenylchlorid, im Rohr, auf 180—200° zu erhitzen. Der Phosphor scheidet sich dann amorph ab (BROGLIE, *B.* 10, 628). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft. Siedet bei 222° unter schwacher Bräunung. Spec. Gew. = 1,319 bei 20° (MICHAELIS). Siedep.: 224,6° (cor.); spec. Gew. = 1,3428 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 347. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Benzol und CS_2. Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und phosphenylige Säure. Für sich im Rohr auf 280° erhitzt spaltet es sich in PCl_3 und Diphenylphosphorchlorür. $2C_6H_5PCl_2 = PCl_3 + (C_6H_5)_2PCl$ (BROGLIE). Absorbirt leicht Chlor und Brom. Mit Chlorjod entsteht Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5.PCl_2 + 2ClJ = C_6H_5PCl_4 + J_2$. — Titanchlorid löst sich mit violetter Farbe in $C_6H_5PCl_2$, offenbar infolge der Bildung von Ti_2Cl_6. Bei der Destillation der Lösung wird aber wieder $TiCl_4$ erhalten (KÖHLER, *B.* 13, 1626). $2TiCl_4 + C_6H_5PCl_2 = Ti_2Cl_6 + C_6H_5.PCl_4$ und $Ti_2Cl_6 + C_6H_5PCl_4 = 2TiCl_4 + C_6H_5.PCl_2$.

7. **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5.PCl_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in gekühltes Phosphenylchlorid (MICHAELIS, *A.* 181, 294). — Prismen. Schmelzp.: 73°. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil und zerfällt zum Theil in $Cl_2 + C_6H_5PCl_2$. Für sich im Rohr auf 180° erhitzt spaltet es sich in PCl_3 und Chlorbenzol. $C_6H_5PCl_4 = PCl_3 + C_6H_5Cl$. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Phosphenylsäure. Verhält sich in mancher Hinsicht dem PCl_5 ähnlich. So liefert es $SOCl_2$ beim Ueberleiten von SO_2. $C_6H_5PCl_4 + SO_2 = SOCl_2 + C_6H_5POCl_2$. Essigsäure wirkt heftig ein und erzeugt Acetylchlorid. $C_6H_5PCl_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.Cl + C_6H_5POCl_2 + HCl$.

Verbindung $C_6H_5.PCl_4.SbCl_5$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von $C_6H_5PCl_2$ und (2 Mol.) $SbCl_5$ in Gegenwart von $CHCl_3$ (KÖHLER, *B.* 13, 1627). — Sehr unbeständiges, gelbes Krystallpulver. Zerfällt beim Erhitzen in p-Dichlorbenzol, HCl, PCl_3 und $SbCl_3$. Raucht stark an der Luft; wird von Wasser unter Zischen zersetzt in Phosphenylsäure, HCl und Antimonsäure.

8. **Phosphenylbromid** $C_6H_5.PBr_2$. *Darstellung.* Man leitet trockenen Bromwasserstoff durch zum Sieden erhitztes Phosphenylchlorid. Aus PBr_3 und $Hg(C_6H_5)_2$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 510). — Flüssig. Siedep.: 255—257°. Zersetzt sich mit Wasser heftig in HBr, phosphenylige Säure und wenig Phenylphosphin.

9. **Phosphenyltetrabromid** $C_6H_5.PBr_4$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und Brom (M., K.). — Gelbrothe Masse, sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: 207°.

10. **Phosphenylhexabromid** $C_6H_5.PBr_6$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid und Brom (M., K.). — Dem Tetrabromid ähnlich. Zerfällt mit Wasser in Brom, HBr und Phosphenylsäure.

11. **Phosphenylchlorobromid** $C_6H_5.PCl_2Br_2$. *Bildung.* Aus Phosphenylchlorid und Brom (MICHAELIS, *A.* 181, 298). — Sublimirt in gelbrothen, monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 208°. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 150° in PCl_3, PBr_3, p-Dibrombenzol, HBr und Phosphenylchlorid. $2C_6H_5PCl_2Br_2 = C_6H_5PCl_2 + C_6H_4Br_2 + PCl_2Br + HBr$ und $3PCl_2Br = 2PCl_3 + PBr_3$. Trockne, schwefelige Säure wirkt nach der Gleichung: $2C_6H_5PCl_2Br_2 + SO_2 = 2C_6H_5.POCl_2 + SBr_4$.

12. **Phosphenylchlorotetrabromid** $C_6H_5.PCl_2Br_4$. *Bildung.* Aus dem Chlorobromid und Brom (M.). — Rothe Krystalle. Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure, HCl, Br und HBr.

13. **Jodwasserstoffphosphenyljodid** $C_6H_5.PJ_2.HJ$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Phosphenylchlorid (MICHAELIS, *A.* 181, 342). — Dunkelfarbige Masse. Destillirt unter starker Entwickelung von HJ. Giebt mit absolutem Alkohol

Jodäthyl und Phenylphosphin. $3C_6H_5.PJ_2.HJ + 9C_2H_5.OH = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5.PO(OH)_2 + 9C_2H_5J + 3H_2O$ und $C_6H_5.PJ_2.HJ + 3C_2H_5.OH = C_6H_5P(OH)_2 + 3C_2H_5J + H_2O$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 807).

14. **Phosphenylsulfid** $C_6H_5.PS$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenylphosphin mit (1 At.) Schwefel auf 100° (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 810). — *Darstellung.* Durch Auflösen in Aether befreit man das Sulfid von beigemengten Krystallen $(C_6H_5.P)_3S$. — Dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Aether kaum verändert. Riecht unangenehm. Spaltet sich bei längerem Erhitzen in Phenylphosphin, H_2S und Isophosphenylsulfid. $2C_6H_5.PH_2S = C_6H_5.PH_2 + H_2S + C_6H_5PS$.

15. **Sulfid** $C_{18}H_{15}P_3S = (C_6H_5P)_3S$. *Bildung.* Entsteht, neben Phosphenylsulfid, beim Erhitzen von Phenylphosphin mit Schwefel, namentlich bei Anwendung von mehr (als 1 At.) Schwefel (M., K.). — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Aether.

16. **Isophosphenylsulfid** $(C_6H_5PS)_2 = (C_6H_5)_2PS.PS$ (?). *Bildung.* Man leitet trockenen Schwefelwasserstoff durch siedendes Phosphenylchlorid (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 815). *Darstellung.* Das Produkt wird mit heißem Aether behandelt und die aus der ätherischen Lösung sich abscheidenden Krystalle $(C_6H_5)_4P_2S_3$ beseitigt. — Sehr dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure.

17. **Sulfid** $C_{24}H_{20}P_2S_3 = (C_6H_5)_4P_2S_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Isophosphenylsulfid, bei der Einwirkung von H_2S auf $PC_6H_5Cl_2$ (M., K.). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 192—193°. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Diphenylphosphinsäure.

18. **Phosphenylsulfochlorid** $C_6H_5.PS.Cl_2$. *Bildung.* Phosphenylchlorid verbindet sich beim Erwärmen sehr heftig mit Schwefel (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — *Darstellung.* Man übergießt Phosphenylchlorid mit Chlorschwefel und entfernt das meiste Tetrachlorid durch Abkühlen. $3PC_6H_5Cl_2 + 2SCl = 2C_6H_5PSCl_2 + PC_6H_5Cl_4$ (KÖHLER, *B.* 13, 464). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 270°, destillirt aber bei 130 mm unzersetzt bei 205°. Spec. Gew. = 1,376 bei 13°. Wird von Wasser erst bei längerem Kochen zersetzt: $C_6H_5PSCl_2 + 3H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl + H_2S$. Bei der Einwirkung von Kalilauge scheint ein Salz $C_6H_5PS(OK)_2$ zu entstehen.

19. **Phenylphosphorthiocarbaminsäureanhydrid** $C_{14}H_{12}P_2S_3 = (C_6H_5.PH.CS)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylphosphin und CS_2 bei 150° (MICHAELIS, DITTLER, *B.* 12, 339). $2C_6H_5PH_2 + 2CS_2 = C_{14}H_{12}P_2S_3 + H_2S$. — Spröde, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Chlor wirkt nach der Gleichung: $C_{14}H_{12}P_2S_3 + 12Cl = C_6H_5PCl_4 + C_6H_5PSCl_2 + 2CSCl_2 + 2HCl$.

20. **Phosphenylige Säure** $C_6H_7PO_2 = PH(C_6H_5)O.OH$. *Darstellung.* Man lässt Phosphenylchlorid langsam in Wasser eintropfen, erhitzt zuletzt zum Sieden und verdampft die filtrirte Lösung rasch im CO_2-Strome (MICHAELIS, *A.* 181, 303). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 7,24 Thle. und bei 100° 211,44 Thle. Löslich in Alkohol und Aether. Wird durch oxydirende Substanzen (aber auch durch SO_2 und $HgCl_2$) zu Phosphenylsäure oxydirt. Bei längerem Kochen mit SO_2 wird Schwefel ausgeschieden. Beim Kochen mit $HgCl_2$ fällt Calomel nieder. Zerfällt bei der Destillation in Phenylphosphin und Phenylphosphinsäure, die ihrerseits in Benzol und Metaphosphorsäure sich spaltet. Chlor wirkt bei 100° sehr lebhaft ein nach der Gleichung: $5C_6H_5.PH_2O_2 + Cl_4 = 2(C_6H_5)_2P_2H_2O_5 + C_6H_5.PH_2 + 4HCl$ und $(C_6H_5)_2P_2H_2O_5 + H_2O = 2C_6H_5PO(OH)_2$. Mit PCl_5 entstehen Phosphenyloxychlorid, PCl_3 u. s. w. $OP(C_6H_5)H(OH) + 2PCl_5 = C_6H_5.POCl_2 + PCl_3 + POCl_3 + 2HCl$. — Einbasische Säure.

Schreibt man phosphenylige Säure $C_6H_5P(OH)_2$, so sollten bei der Einwirkung von PCl_5 Phosphenylchlorid und $POCl_3$ entstehen: $C_6H_5P(OH)_2 + PCl_5 = C_6H_5PCl_2 + POCl_3 + 2HCl$.

Durch eine ähnliche Reaktion lässt sich beweisen, dass die phosphorige Säure = $O.PH(OH)_2$ ist. Denn phosphorige Säure und Phosphenyltetrachlorid wirken nach der Gleichung ein: $O.PH(OH)_2 + 3C_6H_5PCl_4 = 2C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PCl_2 + 3HCl + POCl_3$. Während, wenn phosphorige Säure = $P(OH)_3$ geschrieben wird, folgende Produkte sich bilden müssten: $P(OH)_3 + 3C_6H_5PCl_4 = 3C_6H_5POCl_2 + PCl_3 + 3HCl$.

Reaktion auf phosphenylige Säure. Eisenchlorid, in eine Lösung von phosphenyliger Säure getropft, erzeugt einen weißen Niederschlag, der in kalter conc. Salzsäure unlöslich ist. In heißer Säure löst sich der Niederschlag und scheidet sich beim Erkalten als zähes Harz ab.

Die Alkalisalze der phosphenyligen Säure sind zerfließlich, jene der schweren Metalle meist unlöslich in Wasser. — $NH_4.(C_6H_5PO_2H)$. Schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Schiefrhombische Prismen. Nicht zerfließlich; löslich in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$ (im Vacuum getrocknet). Krystallisirt aus essigsaurer Lösung in Schuppen. — Fe.$\bar{A}_3$. Weißer, körniger Niederschlag (s. Reaktion auf phosphenylige Säure).

Monoäthylester $C_8H_{11}PO_2 = C_6H_5P(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester. — Dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Aether (Unterschied von phosphenyliger Säure). Bildet mit Wasser ein in Schuppen krystallisirendes Hydrat, das aber im Vacuum über H_2SO_4 alles Wasser verliert. Durch überschüssiges Wasser geht der Monoäthylester in phosphenylige Säure über (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 816).

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2 = C_6H_5P(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Phosphenylchlorid entsteht nur phosphenylige Säure. Den Diäthylester erhält man aus $C_6H_5PCl_2$ und trockenem (auf 200° erhitztem) Natriumalkoholat (MICHAELIS, KÖHLER). — Furchtbar riechende Flüssigkeit. Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,032 bei 16°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber damit allmählich unter Bildung von Monoäthylester.

21. **Phosphenylsäure** $C_6H_7PO_3 = C_6H_5PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phosphenyltetrachlorid in Wasser (MICHAELIS, *A.* 181, 321). — Schiefrhombische Blättchen. Schmelzp.: 158°. Spec. Gew. = 1,475 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 23,5 Thle. Säure. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 250° in Benzol und Metaphosphorsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entstehen Benzol und Phosphate. Erhitzt man Phosphenylsäure auf 200°, so verliert sie $^1/_2H_2O$ und bei 210° $^2/_3H_2O$. Die entstandenen Condensationsprodukte $(C_6H_5PO)_2O(OH)_2$ und $(C_6H_5PO)_3O_2(OH)_2$ sind zähe Massen, die beim Auflösen in Wasser sofort wieder in Phosphenylsäure übergehen. Beim Erhitzen der Phosphenylsäure mit Wasser und (4 At.) Brom im Rohr auf 100° werden p-Dibrombenzol und Phosphorsäure gebildet. — Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure. Sie giebt mit Molybdänsäurelösung keinen gelben Niederschlag. — $Na.(C_6H_5.PO_3H) + xH_2O$. — $Na_2.C_6H_5PO_3 + 12H_2O$. Spieße. — KH.$\bar{A}$ (bei 100°). — K_2.$\bar{A}$ (bei 100°). Krystallisirt schwierig. — Ca(H.$\bar{A}$)$_2$. Blättchen (aus verd. Essigsäure). — Ca.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Blättchen. Aus der Lösung in Essigsäure krystallisirt das saure Salz. — Sr(H.$\bar{A}$)$_2$ + H_2O. Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. — Fe_2.$\bar{A}_3$ + $2^1/_2H_2O$ (im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet). Schwefelgelbes Pulver, das durch Fällen der freien Säure mit Eisenchlorid erhalten wird. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Cu.$\bar{A}$. Krystallpulver, unlöslich in verd. Essigsäure.

Methylester $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5PO_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MICHAELIS). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 247°.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_3 = C_6H_5PO_3(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (M.). — Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 267°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wird von Wasser nicht zersetzt.

Aethylphosphenylsäure $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5PO(OC_2H_5).OH$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid $C_6H_5PCl_4$ und absolutem Alkohol (M.). — Dicker Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Sinkt in Wasser unter und löst sich dann unter Bildung von Phosphenylsäure und Alkohol. — $Ag.C_6H_5PO_3(C_2H_5)$. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung von Aethylphosphenylsäure wird mit alkoholischer Silbernitratlösung und Zusatz von einem Tropfen NH_3 gefällt. — Weißer Niederschlag. Wird am Lichte rasch gelb und dann braun.

Phenylphosphenylsäure $C_{12}H_{11}PO_3 = (C_6H_5)PO(OC_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phosphenyloxychlorid $C_6H_5POCl_2$ auf (1 Mol.) Phenol (MICHAELIS, *A.* 181, 336). — *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung ist das Chlorid $C_6H_5PO(OC_6H_5)Cl$, das man durch Kochen mit Wasser in Phenylphosphenylsäure überführt. Bei Zusatz von NH_3 geht Letztere in Lösung, während der gleichzeitig gebildete Phenylphosphenylsäurephenylester ungelöst zurück bleibt. — Lange, haarfeine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständige, einbasische Säure. — $NH_4.C_{12}H_{10}PO_3$. Krystalle. — Ag.$\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln.

Phenylester $C_{18}H_{15}PO_3 = (C_6H_5)PO(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol (M.). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 63,5°. Siedet unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wässrige Natronlauge wirkt beim Kochen nicht ein; alkoholische Natronlauge spaltet in Phosphenylsäure und Phenol.

Phosphenylsäurechlorid (Phosphenyloxychlorid) $C_6H_5PO.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Sauerstoff in erhitztes Phosphenylchlorid; aus $C_6H_5PCl_4$ und (1 Mol.) Wasser. — *Darstellung.* Man leitet SO_2 über $C_6H_5PCl_4$. — Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 258° (M.). Riecht nicht unangenehm nach Obst. Spec. Gew. = 1,375 bei 20°. Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure und HCl.

Substitutionsprodukte der Phosphenylsäure (MICHAELIS, BENZINGER, *A.* 188, 275). **Nitrophosphenylsäure** $C_6H_6NPO_5 = C_6H_4(NO_2)PO(OH)_2$. *Darstellung.* 1 Thl.

Phosphenylsäure wird mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im Rohr 5—6 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Man verdunstet den Rohrinhalt im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in viel Wasser und schüttelt die Lösung kalt mit $BaCO_3$. Hierdurch wird unveränderte Phosphenylsäure ausgefällt, während die Nitrosäure in Lösung bleibt. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 132°. Explodirt unter Feuererscheinung beim Erhitzen über 200°. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 98 Thle. Säure und bei 98° 92 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Die Alkalisalze der Säure sind nicht krystallisirbar. — $Ca(C_6H_4NO_2.PO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Amorphes Pulver. — $Ba(C_6H_4NO_2.PO_3H)_2 + 2H_2O$. Blättchen. In Wasser löslicher als das saure Salz. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen 22° 0,844 Thle. und bei 100° nur 0,464 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}$ (bei 100°). Weifser Niederschlag, löslich in verd. HCl und in heifser Essigsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweifser, pulvriger Niederschlag.

Amidophosphenylsäure $C_6H_8NPO_3 = C_6H_4(NH_2).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,43 Thle. und bei 100° 0,52 Thle. Säure. Leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Aether. Färbt sich bei 280° blaugrün und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Phosphorsäure und Anilin. Verbindet sich nicht mit HCl. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk dunkelroth. Die Lösungen der Salze der Alkalien und Erden färben sich an der Luft roth. — $Na_2.C_6H_4(NH_2).PO_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung der Nitrosäure. — Prismen. — $Pb.\bar{A}$. Weifser Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Weifsgelber Niederschlag, leicht löslich in NH_3 und in HNO_3.

Salpetersaure Diazophosphenylsäure $C_6H_6N_3PO_6 + 2H_2O = NO_3.N_2.C_6H_4.PO(OH)_2$. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von Amidophosphenylsäure in Salpetersäure. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet. — Prismen. Schmilzt bei 188° und explodirt heftig bei einigen Graden höher. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 57,82 Thle. und bei 80° 59,03 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — $Na_2.C_6H_4N_3PO_6 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser fast unlöslich in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln (aus Wasser). —$Pb.\bar{A}$. Gelber, pulvriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Rother, amorpher, pulvriger Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

Thiophosphenylsäure $C_6H_7PO_2S = C_6H_5PS(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kalilösung auf $C_6H_5PSCl_2$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Phosphenylsäure und phosphenylige Säure.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2S = C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PSCl_2$ und absolutem Alkohol. — Schwach aromatisch riechendes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren. Unlöslich in Wasser.

Diphenylester $C_{18}H_{15}PO_2S = C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PSCl_2$ und Phenol. — Dicke Flüssigkeit.

22\. **Methylphosphenylchlorid** $C_7H_8PCl = C_6H_5P(CH_3)Cl$. *Bildung.* Aus Phosphenylchlorid und Dimethylphenylphosphin. $C_6H_5PCl_2 + C_6H_5P(CH_3)_2 = 2C_6H_5P(CH_3)Cl$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 814). — Gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 160°. Zersetzt sich langsam mit Wasser unter Entwickelung von HCl.

Dimethylphenylphosphin $C_8H_{11}P = C_6H_5P(CH_3)_2$. *Bildung.* Man lässt mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid in, mit Benzol verdünntes, Zinkmethyl fliefsen (MICHAELIS, *A.* 181, 359). Man destillirt das Benzol ab und übersättigt den Rückstand mit Natronlauge. — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192° (cor.). Spec. Gew. = 0,9768 bei 11°. Oxydirt sich an der Luft rascher als Diäthylphenylphosphin. Unlöslich in Wasser, löslich in conc. Salzsäure. Verbindet sich mit HCl, C_2H_5J u. s. w.

Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Dimethylphenylphosphin entsteht unter lebhafter Einwirkung zunächst die krystallinische Verbindung $C_6H_5P(CH_3)_2.HCl$, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst, schwer in Aether. Durch überschüssiges Salzsäuregas entsteht die flüssige Verbindung $C_6H_5P(CH_3)_2.2HCl$, die in höherer Temperatur in HCl und $C_6H_5P(CH_3)_2.HCl$ zerfällt. — $[C_6H_5P(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Trimethylphenylphosphoniumjodid $C_9H_{14}PJ = C_6H_5P(CH_3)_3J$. *Bildung.* Jodmethyl wirkt äufserst heftig auf Dimethylphenylphosphin ein (M.). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Diäthylphenylphosphin $C_{10}H_{15}P = C_6H_5P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5PCl_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ in Gegenwart von Benzol (MICHAELIS). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 221,9° (cor.); spec. Gew. = 0,9571. Oxydirt sich an der Luft äufserst langsam,

entzündet sich aber beim Erwärmen in Sauerstoff. — Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung zunächst von festem $C_6H_5P(C_2H_5)_2.HCl$ und dann von flüssigem $C_6H_5P(C_2H_5)_2.2HCl$. Die flüssige Verbindung geht beim Erhitzen in die feste über. Letztere, das Monohydrochlorid, zerfließt an der Luft. — $[C_6H_5P(C_2H_5)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, beim Kochen mit Wasser, ölig zusammen und erstarrt dann harzartig. — $C_6H_5P(C_2H_5)_2.HJ$. Krystallinische Masse. Geht nur langsam in das Dihydrojodid über. Zersetzt sich beim Erhitzen in HJ und die freie Base. Das Monohydrojodid ist aber doch beständiger als das Monohydrochlorid.

Chlorid $C_{10}H_{15}PCl_2 = C_6H_5P(C_2H_5)_2.Cl_2$. *Bildung.* Chlor wirkt unter Feuererscheinung auf Diäthylphenylphosphin ein. Das Chlorid entsteht nur, wenn dem Chlorstrome viel Luft beigemengt wird (M.). — Dicke, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann über 0°. Spec. Gew. = 1,216 bei 13°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und das Oxyd $C_6H_5P(C_2H_5)_2O$. Zersetzt sich beim Erhitzen vollständig.

Oxyd $C_{10}H_{15}PO = C_6H_5P(C_2H_5)_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylphenylphosphin durch Sauerstoff oder aus $C_6H_5P(C_2H_5)_2Cl_2$ und Wasser (Darstellung) (M.). — Nadeln. Riecht obstartig. Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser äußert löslich.

Sulfid $C_{10}H_{15}PS = C_6H_5P(C_2H_5)_2S$. *Bildung.* Schwefel verbindet sich sehr heftig mit Diäthylphenylphosphin (M.). — Erstarrt im Kältegemisch zu langen Nadeln und schmilzt bei Blutwärme. Riecht widerlich. Destillirt oberhalb 360°.

Triäthylphenylphosphoniumhydrat $C_{12}H_{21}PO = C_6H_5P(C_2H_5)_3(OH)$. *Bildung.* Das Jodid $C_{12}H_{20}PJ = C_6H_5P(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht aus $C_6H_5P(C_2H_5)_2$ und Aethyljodid (M.). — Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmilzt bei 115° und löst sich in Wasser und Alkohol. — Die freie Base $C_6H_5P(C_2H_5)_3(OH)$ erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd. Sie ist krystallinisch, in Wasser äußerst leicht löslich und stark kaustisch. — $[C_6H_5P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid $C_{10}H_{16}PJ = C_6H_5P(CH_3)_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Dimethylphenylphosphin und Aethyljodid (MICHAELIS, *A.* 181, 362). — Krystallinisch. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Dimethylbromäthylphenylphosphoniumbromid $C_{10}H_{15}PBr_2 = C_6H_5.P(CH_3)_2.C_2H_4Br.Br$. *Bildung.* Durch Mischen gleicher Moleküle Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid (GLEICHMANN, *B.* 15, 198). — Tafeln. Schmelzp.: 173°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° 35,4 Thle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Giebt an $AgNO_3$ nur 1 Atom Brom ab, an Ag_2O aber alle beide. — $(C_{10}H_{15}BrP.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes Krystallpulver, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $C_{10}H_{15}BrP.Br + Br_4$. Gelbrothes Krystallpulver. Verliert an der Luft, beim Erwärmen, alles Brom.

Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid $C_{11}H_{18}PJ = C_6H_5P(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Jodmethyl wirkt äußerst heftig auf Diäthylphenylphosphin ein (MICHAELIS). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus dem Jodür kann durch Silberoxyd die freie Base $C_6H_5P(C_2H_5)_2.CH_3(OH)$ erhalten werden. Sie ist stark basisch. — $[C_6H_5P(C_2H_5)_2.CH_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Tetramethyläthylendiphenylphosphoniumbromid $C_{18}H_{26}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_6H_5)_2(CH_3)_4.Br_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Dimethylbromäthylphenylphosphoniumbromid mit Dimethylphenylphosphin (GLEICHMANN, *B.* 15, 199). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 21° 2 Thle. Giebt an $AgNO_3$ alles Brom ab. Giebt mit $PtCl_4$ ein tiefrothes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz. — $C_{18}H_{26}P_2Br_2.Br_{10}$. Rothes Pulver. Entsteht beim Ueberleiten von Brom über das Bromid $C_{18}H_{26}P_2Br_2$. Löst sich in heißem Eisessig; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{18}H_{26}P_2Br_2.Br_4$ in gelben Nadeln, die bei 171° schmelzen, luftbeständig sind, aber in der Hitze (4 At.) Brom verlieren.

24. **Diphenylphosphin** $C_{12}H_{11}P = PH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylphosphinsäure, beim Eintröpfeln (in einer Wasserstoffatmosphäre) von Diphenylphosphorchlorür in verdünnte Natronlauge (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 801). $2(C_6H_5)_2PCl + H_2O = PH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2PO.HO + 2HCl$. — Stark und unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 280°. Oxydirt sich allmählich an der Luft. Wird von HNO_3 oder Chlorwasser rasch in Diphenylphosphinsäure übergeführt. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; löst sich in conc. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Diphenylphosphorchlorür $C_{12}H_{10}PCl = (C_6H_5)_2PCl$. *Bildung.* Man erhitzt Diphenylquecksilber mit überschüssigem Phosphenylchlorid, am Kühler, auf 220—230° (MICHAELIS, *B.* 10, 627). $(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl$. Dielbe Reaktion findet

auch in Gegenwart von überschüssigem Phosphenylchlorid statt (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 208). Phosphenylchlorid, im Rohr auf 280° erhitzt, spaltet sich nach der Gleichung: $2C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3$ (BROGLIE, *B.* 10, 628). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 320°; spec. Gew. = 1,2293 bei 15° (MICHAELIS, LINK). Leicht löslich in Benzol; wird von Wasser, und noch leichter von Alkohol zersetzt. Mit Wasser oder verdünnter Natronlauge entstehen Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Geht an feuchter Luft in Diphenylphosphinsäure über. Absorbirt lebhaft Chlor und bildet

Diphenylphosphortrichlorid $C_{12}H_{10}PCl_3 = (C_6H_5)_2PCl_3$. Krystallinisch. Wird durch heißes Wasser völlig übergeführt in Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS).

Diphenylphosphinsäure $C_{12}H_{11}PO_2 = (C_6H_5)_2PO(OH)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diphenylphosphin (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 802) oder von Diphenylphosphorchlorür mit verd. Salpetersäure (MICHAELIS, GRAEFF, *B.* 8, 1305). Aus $(C_6H_5)_2PCl_3$ und Wasser (MICHAELIS, *B.* 10, 627). — *Darstellung.* Man behandelt (1 Mol.) Phosphenylchlorid mit (1 Mol.) Wasser bei 100° und entzieht dem Produkt zunächst durch Wasser Phosphenylsäure und dann durch Alkohol Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS, GÖTTER, *B.* 11, 885). — Krystallisirt aus Salpetersäure in Nadeln. Schmelzp.: 190° (MICHAELIS). Spec. Gew. = 1,339 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in heißer, conc. Salpetersäure. Verliert bei 230° $^1/_2H_2O$, dabei ein Anhydrid $(C_6H_5)_4P_2O_3$ bildend. Die Säure zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Benzol und Phosphorsäure. $(C_6H_5)_2PO_2H + 2H_2O = 2C_6H_6 + PH_3O_4$. — $Ca[(C_6H_5)_2PO_2]_2 + 3H_2O$. Trikline Krystalle. In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heißem (M., GT., *B.* 11, 888). — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Löst sich in Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln (M., GR., *B.* 8, 1305).

Aethylester $C_{14}H_{15}PO_2 = C_2H_5.(C_6H_5)_2PO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (*B.* 11, 888).

Methyldiphenylphosphin $C_{13}H_{13}P = P(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylphosphorchlorür und $Zn(CH_3)_2$, in Gegenwart von viel Benzol (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 210). — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 284°; spec. Gew. = 1,0784 bei 15°. Unlöslich in Aether, mit Alkohol und Benzol leicht mischbar.

Dimethyldiphenylphosphoniumjodid $C_{14}H_{16}PJ = P(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Methyldiphenylphosphin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — $(C_{14}H_{16}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Aethyldiphenylphosphin $C_{14}H_{15}P = P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus $P(C_6H_5)_2Cl$ und Zinkäthyl (MICHAELIS, LINK). — Intensiv riechendes Oel. Siedep.: 293°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Oxydirt sich leicht unter Abscheidung von festem Aethyldiphenylphosphinoxyd.

Diäthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{16}H_{20}PJ = P(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Aethyldiphenylphosphin und C_2H_5J (M., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem. Schmeckt sehr bitter. — $(C_{16}H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{15}H_{18}PJ = P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Methyldiphenylphosphin und C_2H_5J oder aus Aethyldiphenylphosphin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Fächerartige Krystallblätter des rhombischen Systems (aus schwach alkalischer Lösung). Schmelzp.: 181°. 1 Thl. löst sich bei 22° in 67,7 Thln. und bei 100° in 2,05 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, syrupdicke Flüssigkeit. — $(C_{15}H_{18}PCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 4327,5 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{18}PO.C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol; 1 Thl. löst sich bei 18° in 1033 Thln. Wasser; unlöslich in Aether.

25. **Triphenylphosphin** $C_{18}H_{15}P = P(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 802). $C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = P(C_6H_5)_3 + 2NaCl + 2NaBr$. Durch Eintragen von Natrium in ein, mit dem 3—4fachen Volumen Aether verdünntes, Gemisch von (1 Mol.) PCl_3 und (3 Mol.) Brombenzol (MICHAELIS, REESE, *B.* 15, 1610). $PCl_3 + 3C_6H_5Br + 6Na = P(C_6H_5)_3 + NaCl + 3NaBr$. — *Darstellung.* Aus PCl_3, C_6H_5Br und Na. Die bald eintretende heftige Reaktion mässigt man durch Abkühlen, dann lässt man 12 Stunden lang stehen, gießt die ätherische Lösung ab und wäscht den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt (M., R.). — Große, durchsichtige, glasglänzende Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Fast geruchlos. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt oberhalb 360°. Verbindet

sich mit HJ, ist aber in Salzsäure unlöslich. Verbindet sich leicht mit Schwefel. Wird von Chlorwasser zu Triphenylphosphoniumhydroxyd oxydirt. — $C_{18}H_{15}P.HJ$. Blättchen. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Triphenylphosphoniumhydroxyd $C_{18}H_{17}PO_2 = (C_6H_5)_3P(OH)_2$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Triphenylphosphin, behandelt das Produkt mit Wasser und verd. Natronlauge und krystallisirt es dann aus Alkohol um (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 803). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in conc. Salzsäure oder HJ. Verliert bei 100° langsam Wasser, dabei in das Oxyd $[(C_6H_5)_3P]_2O$ übergehend.

Triphenylphosphinsulfid $C_{18}H_{15}PS = (C_6H_5)_3PS$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen von Triphenylphosphin und Schwefel in CS_2 (M., G.). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Methyltriphenylphosphinjodid $C_{19}H_{18}PJ = (C_6H_5)_3P.CH_3.J$. *Darstellung.* Triphenylphosphin verbindet sich heftig mit Methyljodid (M.; G.). — Glasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 165—166°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $C_{37}H_{32}P_2J_2 = CH_2[P(C_6H_5)_3J]_2$. *Bildung.* Aus Methylenjodid und Triphenylphosphin (M., G.). — Kleine, glänzende Nädelchen. Wird bei 190° gelb und schmilzt bei 230—231° unter Schwärzung.

Aethylenhexaphenylphosphoniumbromid $C_{38}H_{34}P_2Br_2 = C_2H_4[P(C_6H_5)_3Br]_2$. *Bildung.* Aus $P(C_6H_5)_3$ und $C_2H_4.Br_2$ (M., G.). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylamidotriphenylphosphin $C_{24}H_{30}N_3P = P[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und PCl_3 bei 160° (HANIMANN, *B.* 9, 845). — Krystalle (aus Alkohol). Basisch. Spaltet, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160°, Chlormethyl ab.

2. Benzylverbindungen. 1. **Benzylphosphin** $C_7H_9P = C_6H_5.CH_2.PH_2$. *Bildung.* Ein Gemisch von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. $PH_3.HJ$ und 1 Mol. ZnO wird 6 Stunden lang auf 160° erhitzt (HOFMANN, *B.* 5, 101). Hierbei entstehen Benzyl- und Dibenzylphosphin. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen und rektificirt das Destillat im Wasserstoffstrome. Das Benzylphosphin destillirt über, während Dibenzylphosphin zurückbleibt. — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich lebhaft an der Luft. — $C_7H_7.PH_2.HJ$. Schwer lösliche Tafeln. Zerfällt durch Wasser in HJ und Benzylphosphin.

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid $C_{13}H_{22}PCl = C_7H_7P(C_2H_5)_3.Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid mit Triäthylphosphin und Alkohol auf 120—130° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). $3P(C_2H_5)_3 + C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_7H_7P(C_2H_5)_3Cl + P(C_2H_5)_3.HCl + P(C_2H_5)_3O$. — Das Jodür ist sehr leicht löslich und zerfließlich. — $[C_7H_7.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Blättchen.

2. **Dibenzylphosphin** $C_{14}H_{15}P = (C_7H_7)_2PH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Benzylphosphin. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Absobirt keinen Sauerstoff.

3. **Tribenzylphosphinoxyd** $C_{21}H_{21}PO = (C_6H_5.CH_2)_3PO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von PH_4J in auf 130° erhitztes Benzylidenchlorid entsteht ein harziger, gelbrother Körper, vermuthlich eine tribenzylphosphinjodürhaltige Verbindung, die beim Kochen mit Alkohol Tribenzylphosphinoxyd liefert (FLEISSNER, *B.* 13, 1665). $C_6H_5.CHCl_2 + 2PH_4J = C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_3 + HCl + 2J$ und $3C_7H_7Cl + PH_3 + 2J = (C_7H_7)_3PJ_2 - 3HCl$. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Aus der alkoholischen Lösung fallen, auf Zusatz der alkoholischen Lösungen von Metallchloriden, Additionsprodukte $3(C_7H_7)_3PO.MeCl_x$ nieder, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. — $HgCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Prismen oder glatte Pyramiden. — $2FeCl_3.3C_{21}H_{21}PO$. Schwefelgelbe Prismen. — $CoCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Blaue Nadeln. — $PdCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Braunrothe, krystallinische Masse. — $PtCl_4.3C_{21}H_{21}PO$. Gelbe Nadeln.

3. Tolylverbindungen. 1. **p-Tolylphosphin** $C_7H_9P = CH_3.C_6H_4.PH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-tolylphosphiniger Säure im Kohlensäurestrome (MICHAELIS, PANECK. *A.* 212, 233). $3C_7H_7.P(OH)_2 = C_7H_7.PH_2 + C_7H_7PO(OH)_2$. Lässt man ein Gemenge der Dämpfe von Toluol und PCl_3 durch eine glühende Porzellanröhre streichen, so bilden sich vorzugsweise Stilben $C_{14}H_{12}$ und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, neben wenig Tolylphosphorchlorür (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 502 u. 1303). — Heftig riechende Flüssigkeit, die Kopfschmerzen

und Nasenbluten verursacht. Erstarrt bei —7° krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedep.: 178°. Oxydirt sich energisch an der Luft zu p-tolylphosphiniger Säure. Unlöslich in conc. HCl, giebt aber mit HCl und $PtCl_4$ einen gelben Niederschlag. — $C_7H_9P.HJ$. Tolylphosphin verbindet sich leicht mit HJ. Die Verbindung krystallisirt aus rauchender Jodwasserstoffsäure in breiten, glänzenden Nadeln. Sublimirt, im Kohlensäurestrome, bei 340° in Würfeln. Zerfließt rasch an der Luft.

Tolylphosphorchlorüre $C_7H_7PCl_2 = CH_3.C_6H_4.PCl_2$ (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 205). 1. o-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus o-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 180—190° (M., P.). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 244°.

2. p-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 220—230°; aus PCl_3, Toluol und $AlCl_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 150 Thln. Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium 36 Stunden lang am Kühler, setzt dann das doppelte Volumen Toluol und 1—$1^1/_2$ ccm Wasser hinzu und erwärmt kurze Zeit. Es entstehen zwei Schichten, von denen die obere alles Tolylphosphorchlorür enthält. In der unteren Schicht befinden sich Toluol, PCl_3 und eine Verbindung von $C_7H_7PCl_2$ mit $AlCl_3$. Man bringt die Flüssigkeit in einen offenen Scheidetrichter, hebt nach 24—36 Stunden die obere Schicht ab und destillirt dieselbe, bis die Temperatur auf 120° steigt. Der Rückstand wird mit so viel Toluol versetzt, dass Trübung eintritt, nach 12—18 Stunden die Flüssigkeit klar abgegossen und bis 130° abdestillirt. Das Höhersiedende fraktionnirt man im Kohlensäurestrome. Die zuerst erhaltene, schwerere Schicht liefert bei wiederholtem Schütteln mit Toluol noch $C_7H_7.PCl_2$. Zuletzt destillirt man sie bis 130° ab, giebt dann Wasser hinzu und kocht das gefällte Harz mit NH_3. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag in NH_3 gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es hinterbleibt tolylphosphinigsaures Ammoniak, das man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigt (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 206). — Das durch Auskrystallisiren im Kältegemisch gereinigte Tolylphosphorchlorür ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 245°. Raucht schwach an der Luft. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol heftig in HCl und tolylphosphorige Säure.

Tolylphosphortetrachloride $C_7H_7PCl_4 = CH_3.C_6H_4.PCl_4$. 1. o-Chlorid. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und Chlor (M., P.). — Gelbe, feste Masse. Verhält sich wie das p-Derivat.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Chlor in der Kälte (M., P.). — Zugespitzte Säulchen (aus Benzol). Schmelzp.: 42°. Zerfließt an der Luft unter Bildung von p-Tolylphosphoroxychlorid. Mit Wasser entsteht erst Tolylphosphoroxychlorid und dann Tolylphosphinsäure. Setzt sich mit SO_2 um in $SO.Cl_2$ und Tolylphosphoroxychlorid. Zerfällt beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf 200° in p-Tolylphosphorchlorür und p-Chlorbenzylchlorid. $2C_7H_7PCl_4 = C_7H_7PCl_2 + C_6H_4Cl.CH_2Cl + HCl + PCl_3$.

p-Tolylphosphoroxychlorid $C_7H_7POCl_2 = CH_3.C_6H_4.POCl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder SO_2 auf p-Tolylphosphortetrachlorid (M., P.). $C_7H_7PCl_4 + SO_2 = C_7H_7PCl_2O + SOCl_2$. — *Darstellung.* Man leitet trocknes Schwefligsäureanhydrid über das Tetrachlorid. — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 284—285°. Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und Tolylphosphinsäure.

2. **Tolylphosphinige Säuren** $C_7H_9PO_2 = CH_3.C_6H_4.P(OH)_2$. 1. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und H_2O (MICHAELIS, PANECK). — Dickes Oel. — $Ca(C_7H_8PO_2)_2 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in verd. Essigsäure löst. — Das Kupfersalz ist ein schwachblauer, amorpher Niederschlag.

2. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Wasser (M., P.). — Quadratische Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure. — $NH_4.C_7H_8PO_2$. Seideglänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Feine, sehr zerfließliche, perlmutterglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus glänzenden, bläulichen Blättchen bestehend. Zersetzt sich oberhalb 70°.

Diäthylester $C_{11}H_{17}PO_2 = C_7H_7P(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tolylphosphorchlorür mit alkoholfreiem Natriumalkoholat (M., P.). — Dickes Oel. Siedep.: 280°. Riecht unangenehm, äußerst haftend. Zerfällt durch Wasser in Alkohol und tolylphosphinige Säure.

3. **Tolylphosphinsäuren** $C_7H_9PO_3 = CH_3.C_6H_4.PO(OH)_2$. 1. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphortetrachlorid und Wasser (M., P.). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Flockiger Niederschlag.

2. p-Säure. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von p-Tolylphosphortetrachlorid in Wasser (M., P.). — Verfilzte, wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Toluol und Phosphor-

säure. Wird von Bromwasser glatt in p-Bromtoluol und Phosphorsäure zerlegt. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzophosphinsäure oxydirt. — $K.C_7H_8PO_3 + C_7H_9PO_3$ (bei 100°). Versetzt man eine mit Kali neutralisirte Lösung der Säure mit freier Säure, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in glänzenden Nadeln abscheidet. (Charakteristisch.) Unlöslich in Alkohol, löslich in viel Wasser. — $Ca(C_7H_8PO_3)_2$. Niederschlag. — $Ba(C_7H_8PO_3)_2$. Wird durch Fällen einer mit Kali neutralisirten Säurelösung durch $BaCl_2$ als glänzender, krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser sehr schwer und in Alkohol unlöslich ist. — $Ag.C_7H_8PO_3$. Fällt beim Versetzen der freien Säure mit $AgNO_3$ als aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer mit NH_3 neutralisirten Lösung der Säure durch $AgNO_3$. Schwärzt sich rasch am Lichte. Schwer löslich in Wasser.

Trichlortolylphosphinsäure $C_7H_6Cl_3PO_3 = CH_3.C_6HCl_3.PO(OH)_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von tolylphosphiniger Säure (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 1315). — Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem. Schmelzp.: 190,5°. Sublimirt nicht unzersetzt. — $Ag_2.C_7H_4Cl_3PO_3$. Pulvriger Niederschlag (LANGE, MICHAELIS).

4. **p-Benzophosphinsäure** $C_7H_7PO_5 = CO_2H.C_6H_4.PO(OH)_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Tolylphosphinsäure in 1 l Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit KOH versetzt, dann auf 50° erwärmt und allmählich die Lösung von 18,4 g $KMnO_4$ hinzugegeben. Nach fünf bis sechs Tagen wird die Lösung filtriert, mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande entfernt man das Kaliumacetat durch Alkohol und zerlegt dann das zurückbleibende saure benzophosphinsaure Salz $K.C_7H_6PO_5$ durch Verdampfen mit conc. Salzsäure bei 50° (MICHAELIS, PANECK, *B.* 14, 405). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Tafeln (aus Salzsäure). Sehr beständig. Schmilzt oberhalb 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Salzsäure. Wird von wässrigem Brom bei 130° nicht angegriffen. — $K.C_7H_6PO_5 + H_2O$. Feine Nadeln; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $K.C_7H_6PO_5.C_7H_7PO_5$. Scheidet sich beim Versetzen einer 50° warmen Lösung des Monokaliumsalzes mit etwas Salzsäure in kleinen Säulen aus. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3.C_7H_4PO_5$. Weißer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Trimethylester $C_{10}H_{13}PO_5 = (CO_2.CH_3).C_6H_4.PO(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (M., P.). — Dicke, nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Chlorid $C_7H_4PCl_3O_2 = COCl.C_6H_4.POCl_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Säure mit 3 Thln. PCl_5 (M., P.). — Krystallmasse. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 315°. Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen; zerfällt mit heißem leicht in HCl und Benzophosphinsäure. Mit Ammoniak entsteht ein Amid, mit Alkohol ein Gemisch von neutralem und saurem Ester. Zerfällt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° in p-Chlorbenzoylchlorid, PCl_3 und $POCl_3$.

4. **Xylylverbindungen.** **Xylylphosphin** $C_8H_{11}P = (CH_3)_2.C_6H_3.PH_2$. **Xylylphosphorchlorür** $C_8H_9Cl_2P = (CH_3)_2.C_6H_3.PCl_2$. *Darstellung.* Durch 36-stündiges Kochen eines Gemenges von 150 g Xylol, 200 g PCl_3 und 30 g $AlCl_3$ (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 236). — Gelbliche Flüssigkeit, die bei —18° nicht erstarrt. Siedep.: 270°.

Xylylphosphinige Säure $C_8H_{11}PO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.P(OH)_2$. *Bildung.* Aus Xylylphosphorchlorür und Wasser (M., P.). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°.

Xylylphosphinsäure $C_8H_{11}PO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.PO(OH)_2$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Xylylphosphorchlorür und zerlegt das gebildete Tetrachlorid durch Wasser (M., P.). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

5. **Naphtylverbindungen.** **Naphtylphosphorchlorür** $C_{10}H_7PCl_2$. *Bildung.* Bei 3—5 stündigem Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit überschüssigem PCl_3 auf 180—200° (KELBE, *B.* 9, 1051; 11, 1500). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Wasser lebhaft zersetzt in HCl und naphtylphosphorige Säure. Absorbirt Chlor unter Bildung eines festen Tetrachlorids.

Naphtylphosphorige Säure $C_{10}H_9PO_2 = C_{10}H_7P(OH)_2$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7PCl_2$ und Wasser (KELBE). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125—126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, fast unlöslich in salzsäurehaltigem. Schwer löslich in Aether, äußerst leicht in Alkohol. Spec. Gew. = 1,377 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Scheidet aus Silberlösung, beim Kochen, Silber ab (KELBE, *B.* 11, 1500).

Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_9PO_3 = C_{10}H_7PO(OH)_2$. *Bildung.* Durch Zusetzen

des Tetrachlorids $C_{10}H_7PCl_4$ mit Wasser (KELBE, *B.* 9, 1052). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 190°; spec. Gew. = 1,440 (SCHRÖDER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Zerfällt bei starkem Erhitzen in Naphtalin und Metaphosphorsäure. — $Ag_2.C_{10}H_7PO_3$. Farbloser Niederschlag.

Dinaphtylphosphinsäure $C_{20}H_{15}PO_2 = (C_{10}H_7)_2PO(OH)$. *Bildung.* Scheidet sich als unlösliches Oel ab beim Zerlegen des rohen Naphtylphosphorchlorürs mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1502). — Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Zerlegt Carbonate.

Diäthylnaphtylphosphin $C_{14}H_{17}P = (C_2H_5)_2P(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Benzollösung von $C_{10}H_7PCl_2$ mit Zinkäthyl (KELBE, *B.* 11, 1501). — Gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Wird von Sauerstoff und Schwefel erst bei hoher Temperatur angegriffen. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung einer festen und dann einer flüssigen Verbindung.

Triäthylnaphtylphosphoniumjodid $C_{16}H_{22}PJ = (C_2H_5)_3P(C_{10}H_7)J$. *Bildung.* Dinaphtylphosphin verbindet sich leicht mit Aethyljodid (KELBE). — Blättchen. Schmelzpunkt 209°.

CCLXXI. Aromatische Arsine.

Die aromatischen Arsine entsprechen im allgemeinen den Phosphinen. Auch hier giebt das Verhalten der Quecksilberradikale gegen Arsenchlorür ein Mittel ab zur Synthese der Arsine. $(C_6H_5)_2Hg + AsCl_3 = C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5HgCl$. — $C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5HgCl$.

Doch ist auch eine Wechselwirkung zwischen Benzol und Arsenchlorid, ähnlich der zwischen Benzol und Phosphorchlorür, beobachtet worden. Die Derivate, welche sich vom drei- oder fünfwerthigen Arsen ableiten, haben genau die gleichen Formeln wie die entsprechenden Phosphorverbindungen.

$AsC_6H_5.Cl_2$	$AsC_6H_5.Cl_4$	
$AsC_6H_5.O$	$AsC_6H_5Cl_2O$	$AsC_6H_5Br_2O$
$AsC_6H_5(C_2H_5)_2$	$AsC_6H_5.O(OH)_2$	
$As(C_6H_5)_2Cl$	$AsC_6H_5.O_2$	
$As(C_6H_5)_3$	$As(C_6H_5)_2Cl_3$	
	$As(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2J$	

Der schwächer negative Charakter des Arsens, im Vergleich zum Phosphor, zeigt sich deutlich in dem Verhalten der Oxyde. Aus $C_6H_5PCl_2$ entsteht die starke, einbasische Säure $C_6H_5P(OH)_2$; aus $C_6H_5AsCl_2$ entsteht das Oxyd C_6H_5AsO.

Das Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff, Chlor und Brom. Die Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ ist aber wieder ganz analog der Phenylphosphinsäure (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 184).

1. Phenylverbindungen (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 191).

1. **Arsenobenzol** $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5As:As.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 14, 912). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 196°. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Triphenylarsin und Arsen. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2; die Lösungen verharzen jedoch leicht. Nimmt direkt Chlor auf und bildet $As.C_6H_5.Cl_2$.

Jodarsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2J_2 = JAs(C_6H_5).As(C_6H_5)J$. *Darstellung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von $C_6H_5AsJ_2$ mit H_3PO_3 (MICHAELIS, SCHULTE). — Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig; zerfließt an der Luft. Wird von HNO_3 lebhaft zu Phenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Jod zu $C_6H_5AsJ_2$.

2. **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5AsCl_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Arsenchlorür durch ein glühendes Rohr entstehen Phenylarsenchlorür und Diphenyl $(C_6H_5)_2$, welche sich durch Destillation oder Krystallisation nicht trennen lassen (LA COSTE, MICHAELIS). — *Darstellung.* Man kocht Quecksilberphenyl mit überschüssigem Arsenchlorür am Kühler. $Hg(C_6H_5)_2 + 2AsCl_3 = 2C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$. Man dekantirt, zieht den Rückstand mit $AsCl_3$ aus und destillirt das überschüssige Arsenchlorür ab. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht in der Kälte schwach unangenehm.

Siedep.: 252—255°. Raucht kaum an der Luft. Wirkt, auf die Haut gebracht, heftig ätzend. Wird von Wasser nicht angegriffen, wird aber durch Kali gelöst unter Bildung von $C_6H_5As(OK)_2$ (?). Dieses Salz geht beim Erwärmen mit conc. Salzsäure wieder über in Phenylarsenchlorür. Verbindet sich direkt mit Chlor, aber nicht mit Brom (s. unten).

Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$. *Bildung.* Phenylarsenchlorür absorbirt lebhaft Chlor (Michaelis, La Coste). — Erstarrt bei 0° zu gelben Nadeln und schmilzt dann bei 45°. Mit Wasser in Berührung entsteht erst das Oxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$ und dann Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$. Auf SO_2 wirkt das Tetrachlorid nicht ein. Beim Erwärmen mit Essigsäure entstehen Chloressigsäure und Phenylarsenchlorür. $C_6H_5AsCl_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_2ClO.OH + C_6H_5AsCl_2 + HCl$. Leitet man CO_2 durch erwärmtes Tetrachlorid, so wird es fast quantitativ in Chlor und Dichlorid gespalten. Beim Erhitzen für sich, im Rohr auf 150°, zerfällt es glatt in Chlorbenzol und Arsenchlorür. $C_6H_5AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3$.

Phenylarsenbromür $C_6H_5AsBr_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsenoxyd und conc. HBr. (La C., M.) — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 285°. Spec. Gew. = 2,0983 bei 15°. Wird von Wasser nicht verändert. Brom wirkt sofort lebhaft ein, nach der Gleichung: $C_6H_5AsBr_2 + Br_2 = C_6H_5Br + AsBr_3$. Auch ein Chlorobromid $C_6H_5AsCl_2Br_2$ existirt nicht. Phenylarsenchlorür giebt mit Brom p-Dibrombenzol. $C_6H_5AsCl_2 + Br_4 = C_6H_4Br_2 + AsCl_2Br + HBr$.

Phenylarsenjodür $C_6H_5AsJ_2$. *Darstellung.* Aus C_6H_5AsO und Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (Michaelis, Schulte, *B.* 14, 913). — Rothes Oel. Wird von H_3PO_2 zu $(C_6H_5AsJ)_2$ reducirt.

Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO. *Bildung.* Beim Zerlegen von Phenylarsenchlorür mit Sodalösung (La C., M.). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Riecht anisartig; beim Erwärmen reizt es die Schleimhäute heftig. Schmelzp.: 119—120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in kaltem Benzol. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in Phenylarsenchlorür über. Kaum löslich in NH_3, leicht in Natronlauge, dabei ein Salz $C_6H_5As(NaO)_2$ (?) bildend. Beim Erhitzen zerfällt das Oxyd unter Bildung von $As_2O_3.3C_6H_5.AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$. Reduktionsmittel ($H_3PO_3$, Zn und HCl, Natriumamalgam) erzeugen Arsenobenzol $(C_6H_5As)_2$.

3. **Phenylarsinsäure** $C_6H_7AsO_3 = C_6H_5AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsentetrachlorid und Wasser (La C., M.). — Lange Säulen (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,840 (gepulvert). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, löslich in absolutem Alkohol. Beginnt bei 158° zu erweichen und geht, unter Wasserverlust, in Anhydrid über. Liefert beim Schmelzen mit KHO Phenol (La Coste, *A.* 208, 9). Sehr beständig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel. Beim Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht das Jodid $C_6H_5AsJ_2$ (?) (La Coste). Sehr giftig. — Durch Alkalien oder Erden wird nur 1 Wasserstoffatom in der Säure vertreten, durch schwere Metalle aber beide Wasserstoffatome. — $K.C_6H_6AsO_3$ (bei 100°). Amorph. — $Ca.C_6H_5AsO_3 + H_2O$. Sehr feine Nadeln. — $Ca(C_6H_6AsO_3)_2$. Feine Blättchen; schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_6H_6AsO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in heifsem. — $Pb.C_6H_5AsO_3$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Salpetersäure. — $Cu.C_6H_5AsO_3$. Blaugrüner Niederschlag, wird nach dem Trocknen hellgrün.

Anhydrid $C_6H_5AsO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Phenylarsinsäure auf 140° (La, C., M.). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht beim Lösen in Phenylarsinsäure über.

Chlorid $C_6H_5AsOCl_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsentetrachlorid und (1 Mol.) Wasser oder (bequemer) beim Einleiten von Chlor in das Oxyd C_6H_5AsO (La C., M.). — Krystallinisch. Raucht schwach an der Luft, dabei allmählich in Phenylarsinsäure übergehend. Schmilzt gegen 100°. Im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorür. $C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl$. Leicht löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt Phenylarsinsäure.

Bromid $C_6H_5AsOBr_2$. Brom wirkt sehr lebhaft auf Phenylarsenoxyd ein. Es entsteht Oxybromid, aber auch zugleich Brombenzol.

4. **Dimethylphenylarsin** $C_8H_{11}As = As(CH_3)_2(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus $As(C_6H_5)Cl_2$ und Zinkmethyl (Michaelis, Link, *A.* 207, 205). — Lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Riecht scharf, widerlich. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Benzol.

Trimethylphenylarsoniumjodid $C_9H_{14}AsJ = As(CH_3)_3(C_6H_5)J$. *Darstellung.* Aus Dimethylphenylarsin und CH_3J (Michaelis, Link). — Nadeln (aus schwach alkalisch-

alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 244°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{14}AsCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heiſsem Wasser in rothen Lamellen. Schmelzp.: 219°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

5. **Diäthylphenylarsin** $C_{10}H_{15}As = C_6H_5As(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und mit Aether oder Benzol verdünntem Phenylarsenchlorür (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). Man destillirt den Aether ab und übersättigt den Rückstand mit Kali. — Schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit. Stark lichtbrechend. Siedep.: 240°. Löst sich nicht in conc. Salzsäure, absorbirt jedoch begierig Chlor, das schön krystallisirende Chlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$ bildend.

Triäthylphenylarsoniumjodür $C_{12}H_{20}AsJ = C_6H_5As(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Jodäthyl verbindet sich nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen, im Rohr auf 100°, mit Diäthylphenylarsin (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). — Prismatische Krystalle (aus Wasser), von intensiv bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Schmelzp.: 112—113°. Zerfällt beim Erhitzen im CO_2-Strome in C_2H_5J und $C_6H_5As(C_2H_5)_2$. Silberoxyd entzieht erst beim Erhitzen im Rohr auf 110° alles Jod und scheidet die freie, syrupartige, stark alkalische Base $C_6H_5As(C_2H_5)_3.OH$ ab. Das daraus dargestellte Chlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_3Cl$ ist ebenfalls ein Syrup. — $[C_6H_5As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$ Goldgelbe Krystallblättchen.

6. **Diphenylarsin** $(C_6H_5)_2AsH$. **Diphenylarsenchlorür** $C_{12}H_{10}AsCl = (C_6H_5)_2AsCl$. *Bildung.* Entsteht, in geringer Menge, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Phenylarsenchlorür aus $AsCl_3$ und $Hg(C_6H_5)_2$. In gröſserer Menge erhält man es, wenn man $Hg(C_6H_5)_2$ mit überschüssigem $C_6H_5AsCl_2$ mehrere Stunden über 320° erhitzt (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 215). $2C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = 2As(C_6H_5)_2Cl + HgCl_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt 230 g Phenylarsenchlorür zum Sieden, trägt 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ ein und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten und längerem Absetzen, gieſst man das Flüssige ab, destillirt und behandelt das wiedergewonnene Phenylarsenchlorür nochmals in derselben Weise mit 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 195). — Gelbes, schwach riechendes Oel. Siedet im CO_2Strome unzersetzt bei 333°. Spec. Gew. = 1,4223 bei 15°. Wird von Wasser nicht verändert und nicht gelöst. Leicht löslich in Alkohol (abs.), Aether, Benzol; unlöslich in Ammoniak, wenig löslich in heiſser Natronlauge. Wird von conc. Salpetersäure langsam zu Diphenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Chlor zu

Diphenylarsentrichlorid $C_{12}H_{10}AsCl_3$. Groſse Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Diphenylarsinsäure. Zerfällt beim Erhitzen für sich, auf 200°, in $AsC_6H_5Cl_2$ und Chlorbenzol C_6H_5Cl. Bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome tritt Spaltung in Chlor und $As(C_6H_5)_2Cl$ ein.

Diphenylarsenchlorobromid $C_{12}H_{10}AsClBr_2 = (C_6H_5)_2AsClBr_2$. Zähe, fleischroth.

Diphenylarsenbromid $C_{12}H_{10}AsBr = (C_6H_5)_2AsBr$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenoxyd und conc. HBr (M., LA C., *A.* 201, 230). — Dicke, gelbe Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome nicht ganz unzersetzt bei 356°.

Diphenylarsenoxyd $C_{24}H_{20}As_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylarsenchlorür mit alkoholischer Kalilauge (M., La C.). — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Verbindet sich mit Chlor und mit conc. HBr.

7. **Diphenylarsinsäure** $C_{12}H_{11}AsO_2 = (C_6H_5)_2AsO(OH)$. *Bildung.* Aus Diphenylarsentrichlorid und Wasser (M., LA C., *A.* 201, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 174°. Spec. Gew. = 1,545 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem und in Alkohol; kaum löslich in Aether und Benzol. Wird von kochender conc. Salpetersäure nicht angegriffen. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $Na.C_{12}H_{10}AsO_2$ (bei 100°). Pulver. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kaum krystallinische, etwas schmierige Masse. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden, kleinen Krystallen krystallisirend. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{10}O_2As.Cu(OH)$. — $Ag.\bar{A}$. Weiſser Niederschlag (*B.* 9, 1569).

Phenyl- und Diphenylarsinsäure sind giftig.

Diphenylarsenoxychlorid $C_{24}H_{20}As_2Cl_4O = [(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$. *Bildung.* Diphenylarsenoxyd absorbirt direkt Chlor (M., LA C.). — Weiſses Pulver. Schmelzp.: 117°. Setzt sich mit Wasser, unter schwacher Erwärmung, um in HCl und Diphenylarsinsäure. Leicht löslich in heiſsem Benzol.

8. **Methyldiphenylarsin** $C_{13}H_{13}As = As(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Benzollösungen von Zinkmethyl und Diphenylarsenchlorür (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 199). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich lebhaft mit Methyljodid, aber gar nicht mit Isobutyljodid.

Dimethydiphenylarsoniumjodid $C_{14}H_{16}AsJ = As(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Methyldiphenylarsin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Spießige Krystalle (aus schwach alkalischer Lösung). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Methyldiphenylarsin und CH_3J. — $(C_{14}H_{16}AsCl)_2.PtCl_4$. Flache, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 219°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

9. **Aethyldiphenylarsin** $C_{14}H_{15}As = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl in Gegenwart von viel Benzol (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 235). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome bei 320° (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 196). Verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Chlor zu

Aethyldiphenylarsindichlorid $C_{14}H_{15}AsCl_2 = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)Cl_2$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137°. Wird von Wasser leicht zersetzt unter Abscheidung von HCl und Bildung von $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)O$ (?).

Diäthyldiphenylarsoniumjodid $C_{16}H_{20}AsJ = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)$ und Aethyljodid bei 100° (M., LA C.). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 184°. — Das entsprechende Chlorid krystallisirt nicht. — $[(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Methyläthyldiphenylarsoniumjodid $C_{15}H_{18}AsJ = As(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Aethyldiphenylarsin und CH_3J bei 100° oder aus Methyldiphenylarsin und C_2H_5J (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 196). — Blätter des rhombischen Systems (aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 170°. 1 Thl. löst sich in 91 Thln. Wasser bei 15°; in 78,9 Thln. bei 19°; in 1,3 Thln. bei 100°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome in C_2H_5J und Methyldiphenylarsin. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch. — $(C_{15}H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, kanariengelber Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in gelbrothen bis rothen Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3052 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — Pikrat $C_{15}H_{18}AsO.C_6H_2(NO_2)_3$. Dünne gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 95°. 1 Thl. löst sich in 1327 Thln. Wasser bei 18°; leicht löslich in Alkohol.

10. **Triphenylarsin** $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $C_6H_5AsCl_2$. Leichter erhält man es durch längeres Erhitzen von Phenylarsenoxyd auf 180—200°. $3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$ (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 237). — Sehr dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt oberhalb 360°. Aeußerst löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in HCl und in Wasser. Verbindet sich selbst bei 100° nicht mit Jodäthyl. Verbindet sich unter schwacher Erwärmung mit Chlor zu

Triphenylarsinchlorid $C_{18}H_{15}AsCl_2 = (C_6H_5)_3As.Cl_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171°. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 280° in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür (M., LA C.). — $(C_6H_5)_3As.HgCl_2$. Fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Triphenylarsin in verd. Alkohol mit wässriger Sublimatlösung versetzt wird. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem absolutem Alkohol. Wässrige Kalilauge wirkt nur beim Kochen ein und liefert Quecksilber und das Oxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. Alkoholisches Kali spaltet, in der Kälte, in HgO und $(C_6H_5)_3As$. H_2S erzeugt HgS, HCl und $(C_6H_5)_3As$.

Triphenylarsinhydroxyd $C_{18}H_{17}AsO_2 = (C_6H_5)_3As(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylarsinchlorid mit verd. Ammoniak (M., LA C.). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol. Verliert bei 105—110° Wasser und geht dann in das bei 189° schmelzende Oxyd $(C_6H_5)_3AsO$ über.

Sulfid $C_{18}H_{15}AsS = (C_6H_5)_3AsS$. *Darstellung.* Durch Zusammenschmelzen von $(C_6H_5)_3As$ mit Schwefel oder besser durch Kochen von $(C_6H_5)_3AsCl_2$ mit gelbem Schwefelammonium (M., LA C.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalisulfiden, Säuren; schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

2. Tolylverbindungen.

Tolylarsine $C_7H_9As = CH_3.C_6H_4.AsH_2$. 1. o-Derivate. **Tolylarsendichlorid** $C_7H_7.AsCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 246). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Wasser. Verbindet sich (nicht mit Brom aber) mit Chlor zu

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Honigdicke, gelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen in HCl und Tolylarsinsäure.

Tolylarsenoxyd C_7H_7AsO. *Bildung.* Beim Kochen des Dichlorids mit Sodalösung (M., La C.). — Pulver. Schmelzp.: 145—146°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von As_2O_3. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Aether. Schwer löslich in Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure $(C_7H_7)AsCl_2$.

Oxychlorid $C_7H_7AsOCl_2$. Trocknes Tolylarsenoxyd absorbirt Chlor (M., La C.). — Ebenso kann das weniger beständige **Oxybromid** $C_7H_7AsOBr_2$ dargestellt werden.

Tolylarsinsäure $C_7H_9AsO_3 = C_7H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Tolylarsentetrachlorid und Wasser (M., La C., *A.* 201, 255). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159 bis 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Geht bei längerem Schmelzen in das krystallinische **Anhydrid** $C_7H_7AsO_2$ über. Liefert mit $KMnO_4$ Benzarsinsäure $C_7H_7AsO_5$. Wird von heißer conc. Salpetersäure oxydirt. — $Ca.C_7H_7AsO_3$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $Ba(C_7H_8AsO_3)_2$. Krystallinisch. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heißem. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Amorpher Niederschlag.

2. p-Derivate. **Tolylarsenchlorid** $C_7H_7AsCl_2$. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und $AsCl_3$ (La Coste, Michaelis). — Tafeln. Schmelzp.: 31°. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 267°. Zerfällt beim Erwärmen mit Brom unter Bildung von Dibromtoluol. $C_7H_7AsCl_2 + Br_4 = C_7H_6Br_2 + HBr + AsCl_2Br$.

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Halbflüssig. Krystallinisch.

Tolylarsenoxyd C_7H_7AsO. Pulver. Schmelzp.: 156° (La C., M.). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Tritolylarsin.

Oxychlorid $C_7H_7AsOCl_2$. Schmelzp.: 69° (?).

Tolylarsensäure $C_7H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid und Wasser (La C., M.). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen; eine stärkere Säure wirkt nitrirend. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzarsinsäure; mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Arsensäure. — $K.C_7H_8AsO_3$ (bei 100°). Gummiartig. — $Ca(C_7H_8AsO_3)_2$ (bei 100°). Feine Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_8AsO_3)_2$ (bei 100°). Nadeln. — $Pb.C_7H_7AsO_3$ (bei 100°). Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Cu.C_7H_7AsO_3$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Niederschlag; wird beim Kochen mit verd. Alkohol krystallinisch.

p-Ditolylarsenchlorid $C_{14}H_{14}AsCl = (CH_3.C_6H_4)_2.AsCl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Quecksilberditolyl mit 3—4 Thln. Tolylarsenchlorid (La Coste, *A.* 208, 18). — *Darstellung.* Das Produkt wird fraktionnirt; bei 340—345° geht Ditolylarsenchlorid über. Die niedriger siedenden Antheile kocht man, zur Zerstörung von $C_7H_7.AsCl_2$, anhaltend mit Sodalösung, löst das ausgeschiedene Harz in Alkohol, verdunstet die filtrirte, alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich bald etwas C_7H_7AsO ab und die Lösung hält dann nur $(C_7H_7)_2AsCl$. — Gelbliches Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt bei wiederholtem Destilliren nach der Gleichung: $2(C_7H_7)_2AsCl = C_7H_7AsCl_2 + (C_7H_7)_3As$. Wird von wässriger Sodalösung nicht verändert, liefert aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht Ditolylarsenoxyd.

Ditolylarsentrichlorid $C_{14}H_{14}AsCl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in $(C_7H_7)_2AsCl$ (La C.). — Gelbliches Pulver; zerfällt mit Wasser sofort in HCl und Ditolylarsinsäure.

Ditolylarsenoxyd $C_{28}H_{28}As_2O = [(C_7H_7)_2As]_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98° (La C.). Liefert beim Erhitzen Tritolylarsin.

Ditolylarsinsäure $C_{14}H_{15}AsO_2 = (C_7H_7)_2AsO(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolylarsentrichlorid mit Wasser (La Coste). — Kleine Krystallkörner (aus Arsen). Schmelzp.: 167°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzarsinsäure oxydirt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $Ag.C_{14}H_{14}AsO_2$. Weißer Niederschlag.

Tritolylarsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3.C_6H_4)_3As$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylarsenoxyd (Michaelis, La Coste, *A.* 201, 252). $3(C_7H_7)AsO = (C_7H_7)_3As + As_2O_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt C_7H_7AsO im zugeschmolzenen Rohr allmählich auf 360°, gießt das Tritolylarsin von der arsenigen Säure ab und entzieht dieser durch Aether den Rest von Tritolylarsin. Dasselbe wird aus Aether, $CHCl_3$ oder C_6H_6 umkrystallisirt (La Coste, *A.* 208, 26). — Ziemlich große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 145° (La Coste); verflüchtigt sich oberhalb 360°. In Alkohol schwerer löslich als in Aether u. s. w. Absorbirt sehr langsam Chlor. Wird von alkalischer Permanganatlösung zu Tribenzarsinsäure oxydirt.

Tritolylarsindichlorid $C_{21}H_{21}AsCl_2 = (C_7H_7)_3AsCl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tritolylarsin (La Coste). — Krystallinisch.

Schmelzp.: 214°. Wird von Wasser nicht angegriffen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali harziges Tritolylarsenoxyd.

3. Benzoëverbindungen. **Benzarsenige Säure** $C_7H_7AsO_4 = CO_2H.C_6H_4.As(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzarsenjodür mit Sodalösung (LA COSTE, *A.* 208, 14). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Geht beim Erhitzen auf 145—160°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_7H_5AsO_3$ über. Benzarsenige Säure löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser oder Alkohol. Wird von conc. Salzsäure nicht verändert. — $Ca(C_7H_6AsO_4)_2 + xH_2O$. Blättchen; löst sich, einmal ausgeschieden, sehr langsam in Wasser. Verliert bei 100° Krystallwasser; geht bei 200° in $Ca(C_7H_4AsO_3)_2$ über. — $Ag.C_7H_4AsO_3$ (bei 70—80°). Weißer Niederschlag, spurenweise löslich in Wasser.

Benzarsenchlorür $C_7H_5Cl_2AsO_2 = CO_2H.C_6H_4.AsCl_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Benzarsenjodür mit AgCl auf 100° oder einfacher aus Benzarsinsäure und PCl_3 und Behandeln des gebildeten Chlorids ($COCl.C_6H_4.AsCl_2$?) mit Wasser (LA COSTE). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzarsenjodür $C_7H_5J_2AsO_2 = CO_2H.C_6H_4.AsJ_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor (LA COSTE). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HJ und benzarsenige Säure.

Dibenzarsenige Säure $C_{14}H_{11}AsO_5 = (CO_2H.C_6H_4)_2.As.OH$. *Bildung.* Durch Uebergießen von Dibenzarsenjodür mit Sodalösung (LA COSTE, *A.* 208, 25). — Wird aus den Lösungen der Salze als krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in Wasser schwer löst. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ohne daraus zu krystallisiren. — $Ca.C_{14}H_9AsO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol als Pulver erhalten.

Dibenzarsenjodür $C_{14}H_{10}AsJO_4 = (CO_2H.C_6H_4)_2.AsJ$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure und Phosphor (LA COSTE). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Wasser erst bei Siedehitze zerlegt, von Sodalösung leicht, schon in der Kälte, in HJ und dibenzarsenige Säure.

Dibenzarsinsäure $C_{14}H_{11}AsO_6 = (CO_2H.C_6H_4)_2AsO(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Ditolylarsinsäure mit $KMnO_4$ auf 50—60° (LA COSTE; vrgl. Benzarsinsäure). — Feine, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Wird von HJ zu Dibenzarsenjodür reducirt. Die Salze krystallisiren schlecht.

Methylester $C_{16}H_{15}AsO_6 = (CH_3.CO_2.C_6H_4)_2AsO(OH)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Krystallkrusten. Schmilzt oberhalb 280°.

Tribenzarsenige Säure (Arsentribenzoësäure) $C_{21}H_{15}AsO_6 = (CO_2H.C_6H_4)_3As$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribenzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure (LA COSTE). — *Darstellung.* Man neutralisirt die Lösung mit Soda, dampft ein, fällt mit HCl und reinigt die ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Lösen in Soda, Fällen mit HCl und schließliches Umkrystallisiren aus Aether. — Kleine, feine Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Bräunung bei hoher Temperatur. Reichlich löslich in heißem Aether. — $Na_3.C_{21}H_{12}AsO_6 + 2H_2O$. Wurde einmal zufällig in feinen Nadeln erhalten. — $Ag_3.\bar{A}$. Voluminöser, gelblicher, etwas gallertartiger Niederschlag.

Tribenzarsinsäure $C_{21}H_{17}AsO_8 = (CO_2H.C_6H_4)_3As(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tritolylarsin mit alkalischer Chamäleonlösung (LA COSTE). — Krystallkrusten (aus Alkohol), Körner (aus Aether). Verliert beim Erhitzen Wasser, ohne zu schmelzen. Etwas löslich in Wasser und in warmem Aether. Wird von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor viel schwieriger (zu Arsentribenzoësäure) reducirt, als Mono- oder Dibenzarsinsäure. — $K_3.C_{21}H_{12}AsO_7$. Krystallkrusten; in Wasser leicht löslich. — $Ca_3(C_{21}H_{12}AsO_7)_2 + xH_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als flockiger Niederschlag erhalten. Ist bei 130° wasserfrei.

Arsinbenzoësäure $C_7H_5AsO_4 = CO_2H.C_6H_4.AsO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzarsinsäure auf 210° (LA COSTE, *A.* 208, 5). — Gelbliches Pulver. Löst sich in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus in undeutlich krystallinischen Krusten aus.

Benzarsinsäure $C_7H_7AsO_5 = CO_2H.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *Darstellung.* Eine Lösung von 10 g p-Tolylarsinsäure und 6 g KOH in 250 g H_2O wird allmählich mit einer Lösung von 14 g $KMnO_4$ in 750 ccm H_2O versetzt. Nach einigen Tagen wird die farblose Lösung abfiltrirt, eingeengt, mit Essigsäure angesäuert, zur Trockne verdunstet und durch Alkohol das Kaliumacetat ausgezogen. Das ungelöst bleibende, übersaure benzarsinsaure Kalium zerlegt man durch conc. Salzsäure bei 60° (LA COSTE, *A.* 208, 3). — Große, durchsichtige Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Zink oder

Aluminium in alkalischer Lösung nicht angegriffen. Trocknes Brom wirkt bei 100° substituirend. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzarsenjodür. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phenol. Geht beim Erhitzen in Arsinbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.AsO_2$ über. Das Kaliumsalz liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Benzarsinsäure regenerirt; mit PCl_3 entsteht das Chlorid der benzarsenigen Säure (s. S. 2124). — $K.C_7H_6AsO_5.C_7H_7AsO_5$. Trikline Tafeln. Verliert bei 160—170° $2H_2O$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ca.C_7H_5AsO_5 + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3.C_7H_4AsO_5$. Weißer, amorpher Niederschlag, unlöslich in H_2O, löslich in HNO_3 und in NH_3.

Methylester $C_8H_9AsO_5 = C_7H_6AsO_5.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze mit CH_3J (LA COSTE). — Krystallkrusten; kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Alkalien leicht verseift.

4. Naphtylverbindung. **Naphtylarsinsäure** $C_{10}H_9AsO_3 = C_{10}H_7AsO(OH)_2$. *Bildung.* Man erwärmt Quecksilbernaphtyl mit $AsCl_3$, sättigt die entstandene Verbindung $C_{10}H_7AsCl_2$ mit Chlor und zerlegt das Tetrachlorid $C_{10}H_7.AsCl_4$ mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1503). — Nadeln. Schmelzp.: 197°.

CCLXXII. Aromatische Borverbindungen.

1. Phenylverbindungen. **Phenylborchlorid** $C_6H_5B.Cl_2$. *Bildung.* Aus Quecksilberphenyl und Borchlorid bei 180—200° (MICHAELIS, BECKER, *B.* 13, 59). — *Darstellung.* Man erhitzt je 20 g Quecksilberphenyl mit 20 g BCl_3 auf 180—200°, gießt vom gebildeten $C_6H_5.HgCl$ ab und zieht den Rückstand mit Benzol aus. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation erst etwas BCl_3, dann reines Phenylborchlorid und zuletzt etwas Phenylboroxyd (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 180). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann gegen 0°. Siedep.: 175°. Raucht an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Bildung von Phenylborsäure. Absorbirt bei —18° etwa 2 At. Chlor; die entstandene Verbindung $C_6H_5BCl_4$ (?) zersetzt sich aber sofort bei gewöhnlicher Temperatur: Chlor entweicht und es entstehen Chlorbor, Chlorbenzol und Phenylborchlorid. 1. $C_6H_5BCl_4 = Cl_2 + C_6H_5BCl_2$. — 2. $C_6H_5BCl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3$.

Phenylborsäure $C_6H_7BO_2 = C_6H_5B(OH)_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Phenylborchlorid in Wasser und löst die ausgefällte Säure durch Erwärmen der Flüssigkeit (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 181). — Büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 204°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Phenylboroxyd. Wandelt sich auch beim längeren Stehen im Exsiccator in das Anhydrid um. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol und Aether. Röthet schwach Lackmuspapier. Das Ammoniaksalz reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, selbst in sehr verdünnter Lösung, mit $HgCl_2$ einen Niederschlag von $C_6H_5.HgCl$ (Nachweis von Phenylborsäure). $C_6H_5B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_6H_5.HgCl + B(OH)_3 + HCl$. — Wirkt stark antiseptisch. — $Na_2.C_6H_5BO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit (2 Mol.) Natron. — Große, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_5BO_2.H)_2$. Wird durch Versetzen der Säure mit $Ca(OH)_2$ und Entfernen des überschüssigen Kalkes durch CO_2 in drusenförmigen Krystallen erhalten. — $Ag.C_6H_5BO_2H$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit NH_3 und $AgNO_3$. Sehr lichtempfindlich. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Benzol und Borsäure. $2Ag.C_6H_5BO_2H + 3H_2O = 2C_6H_6 + 2B(OH)_3 + Ag_2O$.

Aethylester $C_{10}H_{15}BO_2 = C_6H_5B(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Phenylborchlorid in überschüssigen, absoluten Alkohol (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 184). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 174°. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure umgewandelt. Giebt mit Zinkäthyl Bortriäthyl (?).

Anhydrid (**Phenylboroxyd**) C_6H_5BO. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylborsäure. Bildet sich bei der Darstellung von Phenylborchlorid durch die Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit (MICHAELIS, BECKER). — Krystallmasse. Schmelzp.: 190°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Phenylborsäure um und geht dann in Lösung.

2. Tolylverbindungen. **p-Tolylborchlorid** $C_7H_7BCl_2 = CH_3.C_6H_4.BCl_2$. *Bildung.* Aus BCl_3 und p-Quecksilberditolyl (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 185). — Krystallmasse. Schmelzp.: 27°. Wird von Wasser heftig zerlegt unter Bildung von

p-Tolylborsäure $C_7H_9BO_2 = CH_3.C_6H_4.B(OH)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

CCLXXIII. Aromatische Siliciumverbindungen.

1. Phenylverbindungen (LADENBURG, *A.* 173, 151). **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5SiCl_3$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorsilicium mit 2 Thln. Quecksilberphenyl auf 300°. — Flüssig, raucht schwach an der Luft. Siedep.: 197°. Löst sich unverändert in Aether, Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt, ebenso durch Alkohol in der Kälte. In letzterem Falle entsteht.

Phenylsiliciumäther (Orthophenylsiliconäther, Orthosilicobenzoëäther) $C_{12}H_{20}SiO_3 = C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$. Derselbe bildet eine aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,0133 bei 0°, = 1,0055 bei 10°. Löst sich unverändert in Alkohol und Aether. Wird von Wasser nicht aufgenommen, verwandelt sich aber beim Schütteln damit in eine syrupöse, hochsiedende Flüssigkeit.

Phenylsiliciumsäure (Silicobenzoësäure) $C_6H_6SiO_2 = C_6H_5SiO(OH)$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Phenylsiliciumchlorid in überschüssiges, verd. Ammoniak; beim Versetzen des Aethyläthers mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°). — Durchsichtige, glasige Masse (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Salzsäure nicht gefällt. Bleibt aber diese Lösung 24 Stunden lang an der Luft stehen, so fällt die Säure völlig aus. Aus der sauren Auflösung wird sie durch Ammoniak sofort gefällt. Zerfällt beim Glühen mit Kali in Benzol und Kieselsäure.

Die Darstellung von Salzen gelingt nicht. Die Säure löst sich nicht in Soda oder Baryt. Sie löst sich in alkoholischer Kalilösung. Leitet man in die Lösung CO_2 ein und verdunstet die vom K_2CO_3 filtrirte Lösung, so hinterbleibt die freie Säure. Bei 100° geht die Säure in das **Anhydrid** $(C_6H_5Si.O)_2O$ über. Dieses ist ein amorphes Pulver, das sich in Alkohol und Kali langsamer als die Säure löst.

Siliciumtriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Si = C_6H_5Si(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5SiCl_3$ und Zinkäthyl bei 150—165°. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 0,9042 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Chlor und Brom wirken substituirend. Conc. Schwefelsäure scheint nach der Gleichung einzuwirken: $C_6H_5Si(C_2H_5)_3 + H_2SO_4 = Si(C_2H_5)_3(OH) + C_6H_5.SO_3H$.

Chlorid $SiC_{12}H_{19}Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Siliciumtriäthylphenyl, unter Abkühlen. — Dickflüssig. Siedep.: 260—265°; spec. Gew. = 1,0185 bei 0°. Wird von Wasser nicht verändert. Wird von alkoholischem Kaliumacetat bei 250° nicht angegriffen; ist daher wohl $Si(C_2H_5)_3(C_6H_4Cl)$.

2. Tolylverbindungen (LADENBURG, *A.* 173, 162). **p-Siliciumtolylchlorid** $C_7H_7SiCl_3 = CH_3.C_6H_4.SiCl_3$. *Bildung.* Aus p-Quecksilbertolyl $Hg(C_7H_7)_2$ und Chlorsilicium bei 300—320°. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 218—220°. Raucht an der Luft. Schwerer als Wasser wird von Wasser zersetzt. Verdünntes Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt

Siliciumtolylsäure (Siliciumtoluylsäure) $C_7H_8SiO_2 = CH_3.C_6H_4.Si.OH$. Sie löst sich leicht in Aether und scheidet sich daraus ölig ab, wird aber mit der Zeit zähe und fadenziehend. Sie geht schon bei 100° theilweise in Anhydrid über und schmilzt dann bei etwa 150°. Bei 200° wandelt sie sich völlig in das **Anhydrid** $(C_7H_7SiO)_2O$ um und schmilzt dann nicht mehr bei 200°.

Aromatische Metallverbindungen.

Es ist bis jetzt nur gelungen Quecksilber- und Zinnverbindungen darzustellen.

CCLXXIV. Quecksilberverbindungen.

1. Quecksilberphenyl $C_{12}H_{10}Hg = Hg(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol und Natriumamalgam (OTTO, DREHER, *A.* 154, 93). — *Darstellung.* Brombenzol wird mit dem gleichen Volumen Xylol (Siedep.: 120—140°), 1/10 seines Gewichtes Essigäther und überschüssigem

Natriumamalgam (2,7 procentiges — ARONHEIM, *A.* 193, 148) einige Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man filtrirt siedend heifs und krystallisirt das Produkt aus Benzol und dann aus Alkohol um (D., O.). — Kleine Nadeln; lange, rhombische Prismen (aus der verdünnten Lösung in Benzol). Schmelzp.: 120°. Spec. Gew. = 2,318 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Destillirt weit über 300° unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol und Diphenyl. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist, wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr in Benzol, Diphenyl, Quecksilber und Kohle. Zersetzt sich beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas rasch in Benzol und Sublimat. Aehnlich wirken HJ, Salpetersäure, Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen HgS, Phenylsulfid und wenig Thiophenol. Jod erzeugt Jodbenzol C_6H_5J und Phenylquecksilberjodür. Durch überschüssiges Jod tritt Spaltung in Jodbenzol und Quecksilberjodid ein. Beim Erhitzen mit Sublimat und Alkohol auf 100° wird Phenylquecksilberchlorid gebildet. Beim Kochen mit Natrium erhält man Benzol und Natriumamalgam. Verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid zu benzolsulfonsaurem Quecksilber. Bei der Einwirkung von PCl_3 oder $AsCl_3$ entstehen $C_6H_5PCl_2$, resp. $C_6H_5AsCl_2$. Jodallyl wirkt nach der Gleichung: $2Hg(C_6H_5)_2 + 2C_3H_5J = 2HgC_6H_5J + (C_3H_5)_2 + (C_6H_5)_2$ (SUIDA, *M.* 1, 715).

Oxydhydrat $C_6H_6HgO = Hg(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Queksilberphenylchlorid mit Silberoxyd und Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 183). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol). Wird bei 160° teigig, schmilzt aber selbst bei 200° nicht vollständig. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, sowie in Alkohol und Benzol. Reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und zieht CO_2 aus der Luft an.

Quecksilberphenylsäure $C_6H_6HgO_2 = Hg(C_6H_5)O.(OH)$. *Bildung.* Beim Kochen von Quecksilberdiphenyl mit conc. Chamäleonlösung, neben CO_2 und Oxalsäure (DREHER, OTTO, *A.* 154, 125). — Weifses Pulver. Schmelzp.: 251—252°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Sublimirbar; die Dämpfe reizen die Respirationsorgane heftig. Einbasische Säure; zerlegt kohlensaure Salze; reagirt sauer.

Queksilberphenylchlorid $Hg.C_6H_5.Cl$. *Bildung.* Bei Einwirkung von wenig Chlor auf Quecksilberphenyl; beim Erhitzen von $Hg(C_6H_5)_2$ mit $HgCl_2$ und Alkohol auf 100°; aus $Hg(C_6H_5)_2$ und PCl_3 bei 180°, neben $C_6H_5PCl_2$ (D., O.). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, etwas mehr bei Siedehitze.

Bromid $C_6H_5.HgBr$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2$ und Brom (D., O.). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 275° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 186). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Benzol. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Schwefelkalium in Bromkalium, $Hg(C_6H_5)_2$ und HgS.

Jodid $C_6H_5.HgJ$. *Darstellung.* Zu einer kalten Lösung von Quecksilberphenyl in CS_2 wird allmählich eine Auflösung von (2 At.) Jod in CS_2 gegossen (DREHER, OTTO). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 265—266°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, CS_2, . . ., leichter in heifsem Benzol und noch leichter in heifsem Schwefelkohlenstoff. Zerfällt durch Natriumamalgam in $Hg(C_6H_5)_2$, Quecksilber und Jodnatrium.

Cyanid $C_6H_5.Hg.CN$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2,HgCy_2$ und Alkohol bei 120° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 181). — Lange, feine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 203—204°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° in Ameisensäure, NH_3 und $HgCl_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird Kaliumcyanat gebildet: $C_6H_5.Hg.CN + KOH = C_6H_6 + K.CNO + Hg$. Jod wirkt nach der Gleichung: $C_6H_5.HgCN + J_2 = C_6H_5HgJ + CNJ$.

Rhodanid $C_6H_5.Hg.SCN$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $Hg(CNS)_2$ (OTTO). — Kleine Täfelchen. Schmelzp.: 226—227°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol.

Nitrat $C_6H_5.Hg(NO_3)$. *Darstellung.* Man kocht das Chlorid mit Alkohol und $AgNO_3$ (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 180). — Rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—168°. Etwas löslich in kochendem Alkohol oder Benzol. Wird durch conc. Salpetersäure in Benzol und $Hg(NO_3)_2$ zerlegt.

Formiat $C_7H_6HgO_2 = CHO_2.Hg.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Quecksilberphenyl und conc. Ameisensäure (D., O.). — Kleine Täfelchen. Schmelzp.: 171°.

Acetat $C_8H_8HgO_2 = C_2H_3O_2.Hg.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Quecksilberphenyl mit Eisessig. $Hg(C_6H_5)_2 + C_2H_4O_2 = C_6H_6 + C_6H_5Hg.C_2H_3O_2$ (D., O.). Aus Quecksilberphenyl und Quecksilberacetat bei 120°; aus Phenylquecksilberjodid und Silberacetat (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 179). — Kleine, schiefrhombische Prismen. Schmelzp.: 148—149° (*J. pr.* [2] 1, 186). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Benzol und

Alkohol. Zerfällt beim Behandeln, in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam in Quecksilber, Benzol und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Jod werden HgJ_2, C_6H_5J und Essigsäure gebildet. Salzsäure, verd. H_2SO_4 oder H_2S bewirken Spaltung in Essigsäure, Benzol und $HgCl_2$ (resp. $HgSO_4$, HgS). Zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber, Kohle, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzol, Diphenyl.

Propionat $C_9H_{10}HgO_2 = C_3H_5O_2.Hg.C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 165—166° (D., O.).

Myristinat $C_{20}H_{32}HgO_2 = C_{14}H_{27}O_2.Hg.C_6H_5$. *Darstellung.* Aus Myristinsäure, Quecksilberdiphenyl und Alkohol bei 120° (Otto, *J. pr.* [2] 1, 185). — Kleine Schüppchen.

Carbonat $C_{13}H_{10}HgO_3 = CO_3.(C_6H_5Hg)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Ag_2CO_3 (Otto, *J. pr.* [2] 1, 181). — Kleine Nadeln, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. Quecksilbertolyle $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3.C_6H_4)_2Hg$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Bromtoluol, Natriumamalgam und Essigäther (Ladenburg, *A.* 173, 162). — Grofse, trikline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107°.

2. p-Derivat. *Darstellung.* Aus p-Bromtoluol und Natriumamalgam, bei Gegenwart von Essigäther (Otto, Dreher, *A.* 154, 171). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 238° (Ladenburg, *A.* 173, 163). Wenig löslich in kaltem Weingeist, leichter in heifsem Benzol, CS_2. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Chlorid $C_7H_7.Hg.Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 187—186° (Otto, *J. pr.* [2] 1, 185).

Jodid $C_7H_7.HgJ$. Rombische Täfelchen. Schmelzp.; 220° (D., O.).

Acetat $C_9H_{10}HgO_2 = C_2H_3O_2.Hg.C_7H_7$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153°. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich.

Bei der Behandlung von Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ mit Natriumamalgam und Essigäther entsteht kein Quecksilberbenzyl (Dreher, Otto, *A.* 154, 175; *J. pr.* [2] 1, 184).

3. Quecksilber-p-Xylyl $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Brom-p-Xylol und Natriumamalgam (Jacobsen, *B.* 14, 2112). — Harte, derbe, durchsichtige Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 123°. Liefert bei der Destillation Dixylyl. Schwer löslich in Aether und heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

4. Quecksilbercymyl $C_{20}H_{26}Hg = Hg(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Bromcymol, Natriumamalgam und Essigäther (Paternò, Colombo, *B.* 10, 1749). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sublimirbar.

5. Quecksilbernaphtyl $C_{20}H_{14}Hg = Hg(C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Man löst α-Bromnaphtalin in Xylol, setzt $^1/_{10}$ vom Volumen des Bromnaphtalins Essigäther und dann teigiges Natriumamalgam hinzu und kocht am Kühler. Die heifs filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten reines Quecksilbernaphtyl ab (Otto, *A.* 147, 167; 144, 188). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 243°. Spec. Gew. = 1,929 (Schröder, *B.* 12, 564). Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Aether, leicht in heifsem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Zerfällt beim Erhitzen mit conc. HCl, HBr oder HJ in Naphtalin und $HgCl_2$ (resp. $HgBr_2$ oder HgJ_2). Jodäthyl wirkt bei 100° nicht ein. Verbindet sich mit $HgBr_2$, HgJ_2 aber nicht mit $HgCl_2$. Mit Jod entsteht zunächst Queksilbernaphtyljodid und dann Jodquecksilber. $Hg(C_{10}H_7)_2 + J_2 = Hg(C_{10}H_7)J + C_{10}H_7J$ und $Hg(C_{10}H_7)J + J_2 = HgJ_2 + C_{10}H_7J$.

Quecksilbernaphtylbromid $Hg(C_{10}H_7)Br$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl; beim Erhitzen von $Hg(C_{10}H_7)_2$ mit $HgBr_2$ auf 120—130° (Otto). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2.

Jodid $Hg(C_{10}H_7)J$. *Bildung.* Wie das Bromid (O.). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. Löslichkeit wie bei $Hg(C_{10}H_7)Br$. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Queksilbernaphtyl über. $2C_{10}H_7HgJ + 2Na = Hg(C_{10}H_7)_2 + 2NaJ + Hg$.

Acetat $C_{12}H_{10}HgO_2 = C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit Eisessig. $Hg(C_{10}H_7)_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_8 + C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. (Otto). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol, CS_2, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Naphtalin und Essigsäure. $C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2 + 2HCl = C_{10}H_8 + C_2H_4O_2 + HgCl_2$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Quecksilber, Naphtalin und Essigsäure. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt erst einen weifsen, unlöslichen Niederschlag und beim Erwärmen Schwefelquecksilber: $C_{10}H_7Hg.C_2H_3O_2 + H_2S = HgS + C_{10}H_8 + C_2H_4O_2$.

Butyrat $C_{14}H_{14}HgO_2 = C_4H_7O_2.Hg.C_{10}H_7$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Löslich in heißsem Wasser.

CCLXXV. Zinnverbindungen.

Phenylverbindungen. Zinntriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Sn = Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5)$. *Bildung.* Ein Gemenge von Zinntriäthyljodür und Brombenzol wird mit Aether verdünnt und dann mit Natrium erhitzt (LADENBURG, *A.* 159, 251). — Flüssig. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 1,2639 bei 0°. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Zinntriäthylnitrat und metallisches Silber. Jod bildet Jodbenzol und Zinntriäthyljodür. $Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5) + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_6H_5J$. Rauchende Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzol und Zinntriäthylchlorür. Verbindet sich direkt mit Zinnchlorid zu

Zinnäthylphenylchlorid $C_8H_{10}SnCl_2 = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$. — $SnCl_4 + Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5) = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2 + Sn(C_2H_5)_2Cl_2$. *Darstellung.* Man trennt beide Chloride durch Erwärmen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure, wodurch zunächst hauptsächlich Zinndiäthylchlorid in Lösung geht. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, leicht in absolutem Alkohol und in Aether.

Zinndiphenylverbindungen (ARONHEIM, *A.* 194, 145). Der Ausgangspunkt aller Zinndiphenylverbindungen ist das Zinndiphenylchlorid $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$, das man durch Behandeln von Quecksilberphenyl mit Zinnchlorid darstellt. Anhaltendes Erhitzen von Zinnchlorid mit Benzol auf Dunkelrothgluth liefert nur Diphenyl, aber keine Zinnphenylverbindung. $SnCl_4 + 2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + SnCl_2 + 2HCl$.

Oxyd $C_{12}H_{10}SnO = (C_6H_5)_2SnO$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid oder Oxychlorid mit Alkali. — Nicht flüchtiges Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, verdünnten Säuren. Wird von conc. HBr (oder HCl) gelöst, unter Bildung von Bromid. Zerfällt mit Jodwasserstoffgas in Benzol und SnJ_4. Verbindet sich nicht mit HCl oder H_2S.

Chlorid $C_{12}H_{10}SnCl_2 = (C_6H_5)_2SnCl_2$. *Darstellung.* Man erwärmt das Oxychlorid im Salzsäurestrome auf 45° und krystallisirt das Produkt aus Ligroïn um. — Trikline Prismen. Schmelzp.: 42°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 333—337°. In jedem Verhältniss löslich in Aether, leicht in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Oxychlorid über. Beim Behandeln mit HBr oder HJ entstehen Chlorobromid oder Chlorojodid. Concentrirte Salzsäure bewirkt bei 100° eine glatte Spaltung in Benzol und $SnCl_4$. Natriumamalgam bildet, bei der Einwirkung auf eine ätherische Lösung von Zinnphenylchlorid, Zinntriphenylchlorid. Mit salpetriger Säure entsteht das Chlorid $Sn(C_6H_5)_3Cl$, neben wenig Nitrosobenzol.

Oxychlorid $C_{12}H_{11}SnClO = (C_6H_5)_2SnCl(OH)$. *Darstellung.* 150 g Quecksilberdiphenyl und 150 g Zinnchlorid werden mit Ligroïn überdeckt und das Gemenge 12 Stunden lang am Kühler gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt, zieht den Rückstand mit Ligroïn aus, destillirt das Ligroïn bei höchstens 150—160° ab und gießt den Rückstand, allmählich und unter Kühlung, in etwa $^1/_2$ l Wasser. Man schüttelt bis die Ligroïnschicht farblos ist, hebt die wässrige Schicht ab und erwärmt sie auf 85—90°. Sobald auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein weißes Pulver erscheint, gießt man die wässrige Schicht ab. Zurück bleibt öliges, bald erstarrendes Zinndiphenylchlorid. Die wässrige Schicht wird 2 Stunden lang auf 85—90° erwärmt, dann fällt ein Gemisch des Chlorides und Oxychlorides aus, das man abfiltrirt. Nach 2 weiteren Stunden fällt ziemlich reines Oxychlorid nieder. Der letzte Niederschlag, der wieder nach zweistündigem Erwärmen erscheint, besteht aus Oxyd, Oxychlorid und Zinnoxyd. Den ersten und dritten Niederschlag führt man durch Erwärmen mit Salzsäuregas in Zinndiphenylchlorid über. Der zweite Niederschlag wird durch Waschen mit Alkohol und längere Berührung mit Wasser in reines Oxychlorid übergeführt. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w., in verdünnten Säuren und Alkalien. Geht bei gelindem Erwärmen mit conc. Salzsäure in Chlorid über. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung. Concentrirte Salpeter- oder Schwefelsäure bewirken totale Zersetzung.

Chlorobromid $C_{12}H_{10}SnClBr = (C_6H_5)_2SnClBr$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids oder besser Oxychlorides mit Bromwasserstoffgas. — Krystalle. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Scheidet sich aus diesen Lösungen ölig aus. Wird durch Wasser zersetzt.

Bromid $C_{12}H_{10}SnBr_2 = (C_6H_5)_2SnBr_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Oxyds im Bromwasserstoffgase. — Krystalle. Schmelzp.: 38°.

Jodid $C_{12}H_{10}SnJ_2 = (C_6H_5)_2SnJ_2$. *Bildung.* Aus dem Oxyd und HJ, doch wird das entstandene Jodid gleich weiter in Benzol und SnJ_4 gespalten.

Chlorojodid $C_{12}H_{10}SnClJ = (C_6H_5)_2SnClJ$. *Bildung.* Aus dem Oxychlorid und

Jodwasserstoffgas. Lässt sich leichter darstellen durch Ueberleiten von trocknem Jodwasserstoffgas über Zinndiphenylchlorid. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Die Lösungen in Aether, CS_2, Ligroïn werden bei längerem Erhitzen total zerstört, unter Abscheidung von SnJ_4.

Aethyläther $C_{16}H_{20}SnO_2 = (C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren einer ätherischen Lösung des Chlorides mit Natriumalkoholat oder besser beim Eintragen von Natrium in eine Lösung des Chlorids in absolutem Alkohol. — Kleine, würfelartige Krystalle (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich mit Wasser ungemein leicht in Alkohol und Zinndiphenyloxyd.

Zinntriphenylverbindungen (ARONHEIM, *A.* 194, 171). **Zinntriphenylchlorid** $C_{18}H_{15}SnCl = Sn(C_6H_5)_3Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Zinndiphenylchlorid. — Beim Erhitzen des Chlorides im Ammoniakgase auf 100—200°. Alkohol zieht dann Zinntriphenylchlorid und $SnCl_4$ aus, während Oxychlorid zurückbleibt. Letzteres wahrscheinlich gebildet aus vorher entstandenem $Sn(C_6H_5)_2Cl(NH_2)$. — $3Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$. — $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + 2NH_3 = (C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + NH_4Cl$ und $(C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + H_2O = (C_6H_5)_2SnCl(OH) + NH_3$. — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ in (4—5 Thln.) Eisessig mit einer Lösung von Natriumnitrit und fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser. Es entsteht ein gallertartiger Niederschlag von $Sn(C_6H_5)_3Cl$, während in der Essigsäure ewas Nitrosobenzol gelöst bleibt (ARONHEIM, *B.* 12, 509). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 106°.

Oxydhydrat $C_{18}H_{16}SnO = (C_6H_5)_3Sn(OH)$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Chlorids giebt mit Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag, der, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, ein bei 117—118° schmelzendes Pulver $(C_6H_5)_3Sn(OH) + 1^1/_2H_2O$ bildet. Hält bei 120° noch $^1/_2H_2O$ zurück. — Das Hydrat ist in heißem Wasser leicht löslich und giebt mit Säuren krystallisirende Salze.

REGISTER.

Berichtigungen.

Seite 35 Zeile 14 u. 16. von unten statt Pl lies Pt.

„ 37 „ 6 v. o. statt 1,15 lies 15,8.

„ 51 „ 3 v. o. „ 210 300 Calorien lies 3505 Calorien.

„ 59 „ 23 v. o. „ $C_{10}H_{16}(OH)$ lies $C_{10}H_{6}(OH)$.

„ 61 „ 4 v. o. „ Schwefelsäure lies Salpetersäure.

„ 63 „ 13 v. u. „ 100 Thle lies 100 g.

„ 74 „ 9 v. u. „ Alkalisulfid lies Alkalidisulfit.

„ 86 „ 8 v. o. „ den lies dem.

„ 86 „ 10 v. o. „ beim lies bei.

„ 88 „ 19 v. o. „ Nonan lies Decan.

„ 93 „ 19 v. u. „ $LiCl_2$ lies LiCl.

„ 94 „ 4 v. o. „ u. a. Körper lies und Chloroform.

„ 96 „ 5 v. u. „ $CH_3.CHOC_2H_5ZnC_2H_5$ lies $CH_3.CH(C_2H_5)OZnC_2H_5$.

„ 96 „ 18 v. u. einschalten $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$.

„ 106 „ 5 v. o. statt 1865 lies 1868.

„ 113 „ 29 v. u. „ Jodäthylen lies Aethylidenjodid.

„ 114 „ 7 v. u. „ mit Jod lies Jod mit.

„ 115 „ 3 v. o. „ *B* lies *A*.

„ 120 „ 32 v. o. „ Na lies H.

„ 132 „ 27 v. u. „ $PlCl_2$ lies $PtCl_2$

„ 134 „ 4 v. u. „ C_2 lies C_4.

„ 143 „ 3 v. u. „ Hyposulfid lies Hyposulfit.

„ 143 „ 16 v. u. „ C_2 lies C.

„ 147 „ 11 v. o. „ Ag_2S lies Ag_2O.

„ 149 „ 20 v. o. „ Athylamin lies Aethylamin.

„ 156 „ 14 v. o. „ PtCl lies $PtCl_4$.

„ 158 „ 8 v. u. „ H_0 lies H_5.

„ 161 „ 18 v. o. „ Siliciumdiäthyl . . . lies Siliciumtriäthyl . . .

„ 162 „ 10 v. o. „ $4Si(C_2H_5)_3NO$ lies $4Si(OC_2H_5)_3H$.

„ 165 „ 22 v. u. „ *A*. 128, 282 lies *A*. 109, 282.

„ 166 „ 6 v. u. „ Trimethyliums lies Tetramethyliums.

„ 166 „ 11 v. o. „ *B*. 7, 964 lies *B*. 7, 964; 8, 616.

„ 168 „ 14 v. o. „ PtCl lies $PtCl_4$.

„ 168 „ 26 v. u. „ Cl lies Cl_4.

„ 182 „ 25 v. u. „ G_{10} lies C_{10}.

„ 183 „ 30 v. o. „ Goldberg lies Guldberg.

„ 194 „ 2 v. o. „ BaO lies CaO.

„ 196 „ 11 v. o. „ $Mg.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ lies $4Mg.\bar{A}_2 + 5Ba.\bar{A}_2 + 12H_2O$.

„ 197 „ 17 v. o. „ $Mg.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ lies $4Mg.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$.

„ 199 „ 15 v. o. „ COH lies CO_2H.

„ 199 „ 16 v. u. „ $C_{28}H_{42}O_2$ lies $C_{23}H_{42}O$.

„ 202 „ 30 v. u. „ 8705 lies 0,8705.

„ 209 „ 12 v. u. „ $H_{18}H_{35}O_2$ lies $C_{18}H_{35}O_2$.

„ 218 „ 7 v. o. „ $(C_2H_3O)_2O_2$ lies $(C_2H_3O)_2O$.

„ 221 „ 11 v. u. „ Baeyer lies Bayer.

„ 223 „ 28 u. 29 v. o. statt $C_9H_{13}ClN$ lies $C_9H_{13}ClN_2$.

Seite 225 Zeile 15 v. o. statt $CH_3.CO(NH).NH_2$ lies $CH_3.C(NH).NH_2$.
„ 227 „ 21 v. o. „ amin lies tetramin.
„ 228 „ 8 v. u. „ $(C_2H_4O)_x$ lies $(C_2H_4O)_3$.
„ 230 „ 27 v. o. „ Ammoniak lies Aldehydammoniak.
„ 237 „ 9 v. o. „ α-Oxyisovaleriansäure lies α-Oxyisobutylessigsäure.
„ 247 „ 10 v. o. „ $AuCl_9$ lies $AuCl_3$.
„ 253 „ 29 v. o. „ *B.* 186 lies *A.* 186.
„ 260 „ 10 v. u. „ Flecken lies Flocken.
„ 263 „ 30 v. u. „ *B.* 23 lies *B.* 13.
„ 268 „ 1 v. u. „ α-Dichlorpropionsäure lies $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.
„ 268 „ 30 v. u. „ $C_3H_2Cl_3O.NH_2$ lies $C_3H_3Cl_2O.NH_2$.
„ 272 „ 18 v. o. „ HB lies HBr.
„ 273 „ 3 v. u. „ $O_2H_2BrO_2$ lies $C_2H_2BrO_2$.
„ 277 „ 19 v. o. „ $—C.CO_2H$ lies $—CH.CO_2H$.
„ 280 „ 18 v. u. „ Thiodiglylsäureester lies Thiodiglykolsäureester.
„ 287 „ 7 v. o. „ Acetonitril lies Nitrosoacetonitril.
„ 298 „ 23 v. o. „ $(CH_3)_2.CH_2.CH$ ... lies $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO_2H$.
„ 328 „ 3 v. u. „ C_5H_8B lies $C_5H_8Br_4$.
„ 329 „ 5 v. o. „ salpetersaues lies salpetersaures.
„ 329 „ 13 v. u. „ 329 lies 331.
„ 338 „ 9 v. u. „ Methyacetylen lies Methylacetylen.
„ 339 „ 29 v. o. „ gefällte lies gefüllte.
„ 346 „ 5 v. u. „ $C_6H_4Br_3$ lies $C_6H_6Br_3$.
„ 347 „ 9 v. u. „ C_2H_9 lies C_2H_5.
„ 348 „ 27 v. o. „ C_2N_5 lies C_2H_5.
„ 350 „ 1 v. o. „ 120^0 lies 102^0.
„ 353 „ 15 v. u. „ zerfällt und lies zerfällt mit.
„ 359 „ 13 v. u. „ Trichlorhydrin lies β-Chlorpropylidenchlorid.
„ 368 „ 24 v. o. „ $9H_2O$ lies $4^1/_2H_2O$.
„ 377 „ 7 v. o. „ 372 lies 382.
„ 382 „ 14 v. o. „ 375 lies 380.
„ 389 „ 19 v. o. „ $O_2H_3O_2$ lies $C_2H_3O_2$.
„ 395 „ 21 v. o. „ B_2 lies Br_2.
„ 395 „ 32 v. o. „ $C_2H_4Cl_2$ lies $C_2H_4Br_2$.
„ 398 „ 22 v. o. „ $(CNCHS)_2$ lies $(HCNS)_2$.
„ 401 „ 17 v. o. „ $C_nH_{2n+3}O$ und $C_nH_{2n+5}O_2$ lies $C_nH_{2n+3}NO$ und $C_nH_{2n+5}NO_2$.
„ 413 „ 6 v. o. „ substituirten lies halogensubstituirten.
„ 413 „ 12 v. o. „ CN lies CNH.
„ 419 „ 19 v. o. „ $CO_2.C_2H_3$ lies $CO_2.C_2H_5$.
„ 423 „ 7 v. o. „ $Hg_2(NO_3)$ lies $Hg_2(NO_3)_2$.
„ 424 „ 2 v. o. „ $CH_3.OH(OH).CN$ lies $CH_3.CH(OH).CN$.
„ 425 „ 5 v. o. „ *J. pr.* [2] 117, lies *J. pr.* [2] 17.
„ 427 „ 8 v. o. „ $H_2S =$ lies $2H_2S = H_2O + S + \dots$
„ 457 „ 24 v. u. „ Bittermantelöl lies Bittermandelöl.
„ 458 „ 19 v. o. „ $\dots N_2O_3.HCl) \dots$ lies $\dots N_2O_3.HCl)_2 \dots$
„ 458 „ 20 v. o. „ PCl_4 lies $PtCl_4$.
„ 459 „ 16 v. o. „ und von Aether lies und Aether.
„ 468 „ 19 u. f. v. u. statt Alkalien in Säuren, NH_3 lies Alkalien oder mit Säuren in NH_3.
„ 468 „ 25 v. u. statt $CO_2H.NH_4$ lies $CO_2.NH_4$.
„ 488 „ 4 v. u. „ Aethylsuccinamid lies Aethylsuccinimid.
„ 505 „ 22 v. o. „ 0,96 lies 0,896.
„ 554 „ 25 v. o. „ 1000 Thle. Wasser lies 100 Thle. Wasser.
„ 555 „ 17 u. 27 v. o. statt rechtsdrehend lies linksdrehend.
„ 574 „ 11—12 v. o. der Satz: „das vollständige Verdrängen ... bis: durch Centifrugiren“ ist zu streichen.
„ 591 „ 4 v. u. statt Eie Stärkecellulose lies Die Stärkecellulose.
„ 625 „ 21 v. u. „ $C_7H_4O_5 = CO_2 + C_6H_4O_5$ lies $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$.
„ 637 „ 20 v. o. „ $Ag(SbO)C_4H_4O_6$ lies $Ag(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$.
„ 645 „ 25 v. o. „ weniger lies wenig.
„ 646 „ 8 u. 9 v. o. statt: beim Kochen fast quantitativ mit HCl in lies: beim Kochen mit HCl fast quantitativ in.
„ 648 „ 2 v. u. statt $K_3.C_6H_8O_6$ lies $K.C_6H_5O_6$.

Seite 657 Zeile 15 v. u. statt H_2O lies $2H_2O$.

„ 657 „ 20 v. u. „ $2H_2O$ lies $4H_2O$.

„ 657 „ 21 v. u. „ $2H_2O$ lies $4H_2O$.

„ 657 „ 22 v. u. „ $3H_2O$ (Landrin) lies $2H_2O$ (Landrin).

„ 662 „ 16 v. o. „ Han lies Man.

„ 674 „ 13 v. o. „ Cynür lies Cyanür.

„ 680 „ 16 v. o. „ Eisenoxydlösung lies Eisenoxydullösung.

„ 686 „ 6 v. u. „ NH_3 lies $4NH_3$.

„ 686 „ 15 v. u. „ Kupferlösung erhielt lies Cyankaliumlösung erhielt.

„ 717 „ 3 v. u. „ $+ 6H_2O =$ lies $+ 6KHO =$.

„ 720 „ 31 v. u. „ Orthokohlensäureäther lies Orthokohlensäureäthyläther.

„ 728 „ 28 v. u. „ Isobutylthiokohlensäure lies Isobutyltrithiokohlensäure.

„ 731 „ 9 v. u. „ Diokohlensäureester lies Dithiokohlensäureester.

„ 733 „ 3 v. u. „ $C(SO_3K)_2(SH)$ lies $C(SO_3K)_3(SH)$.

„ 741 „ 17 v. o. „ Xanthgoenamid lies Xanthogenamid.

„ 762 „ 4 v. u. „ $C_3H(NH_2)O_3$ lies $C_3H(NH_2)O_2$.

„ 779 „ 17 v. o. „ *J.* 1848 lies *J.* 1849.

„ 788 „ 9 v. u. „ $C_{11}H_{10}BrNSO_2$ lies $C_9H_{10}BrNSO_2$.

„ 789 „ 25 v. o. „ $C_7H_{12}Cl_2O_6$ lies $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

„ 816 „ 31 v. u. „ Chlorbenzylidenchlorobromsäure lies Chlorbenzylidenchlorochromsäure.

„ 820 „ 7 v. o. „ $C_6H_9Cl_3$ lies $C_9H_9Cl_3$.

„ 835 „ 12 v. o. „ Dibromnitrobenzol lies Dibromdinitrobenzol.

„ 838 „ 21 v. o. „ Nitroamidodiphenylessigsäure lies Nitroamidophenylessigsäure.

„ 843 „ 24 v. o. „ Mononitroderivate lies Dinitroderivate.

„ 844 „ 10, 15 u. 16 v. o. statt C_9 lies in den Formeln C_{10}.

„ 862 „ 24 v. u. statt $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ lies $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

„ 864 „ 14 v. o. „ C_8H_8 lies C_8H_{10}.

881 „ 19 v. u. „ (s-)m-p-Nitrdichloranilin lies m-m-Dichlor-p-Nitranilin.

„ 886 „ 16 v. o. „ $C_{16}H_{22}N_2O_2$ lies $C_{16}H_{22}N_2O_3$.

„ 907 „ 32 v. u. „ Ammoniumsulfat lies Anilinsulfat.

„ 917 „ 1 v. u. „ $C_{18}H_{14}N_5$ lies $C_{18}H_{17}N_5$.

„ 939 „ 29 v. u. „ Diäthylenditolylamin lies Diäthylenditolyldiamin.

„ 944 „ 7 v. o. „ $C_{15}H_{16}N_2S_2$ lies $C_{15}H_{16}N_2S$.

„ 966 „ 16 v. u. „ Dibenzylaminsulfonsäure lies Dibenzylamindisulfonsäure.

„ 973 „ 9 v. u. „ $C_6H_5N:N + NH(C_6H_5)$ lies $C_6H_5N:N.NH(C_6H_5)$.

„ 1010 „ 17 v. o. „ Dichlorchinon lies Chloranil.

„ 1014 „ 14 v. u. „ Aethylätherbromid lies Aethylenbromid.

„ 1015 „ 15 v. u. „ Bromäthylnitrophenylen lies Bromäthylnitrophenyläther.

„ 1033 „ 7 v. o. „ Triohloramidophenol lies Trichloramidophenol.

„ 1043 „ 23 v. u. „ $CH_3:OH:NO_2:NO_2$ lies $CH_3:NO_2:OH:NO_2$.

„ 1051 „ 18 v. o. „ Cynachin lies Cynanchin.

„ 1052 „ 17 v. u. „ Phenyäther lies Phenyläther.

„ 1057 „ 13 v. u. „ Trichlorbenzolsulfonsäure-Chlorthiophenylester lies Thiochlorbenzolsulfonsäure-Chlorphenylester.

„ 1058 „ 17 v. u. „ S_2 lies S.

„ 1069 „ 1 v. u. „ Bromphenetolsäure lies Bromphenetolsulfonsäure.

„ 1088 „ 24 v. o. „ verwandelt lies verwendet.

„ 1111 „ 25 v. o. „ $7H_2O$ lies $2H_2O$.

„ 1118 „ 4 v. u. ist einzuschalten ($CO_2H:Cl:NO_2 = 1:3:6$).

„ 1119 „ 1 v. o. „ „ ($CO_2H:NO_2:Cl = 1:2:3$).

„ 1119 „ 6 v. o. statt H_2O lies $2H_2O$.

„ 1127 „ 1 v. u. „ Methylbenzkreatin lies β-o-Benzkreatinin.

„ 1127 „ 8 v. u. „ Benzkreatinin lies α-o-Benzglykocyamidin.

„ 1127 „ 9 v. u. „ α-Methyl-o-Benzkreatinin lies α-Methyl-o-Benzglykocyamidin.

„ 1127 „ 15 v. u. „ o-Benzkreatinin lies o-Benzglykocyamidin.

„ 1128 „ 5 v. u. „ Benzkreatin lies Benzglykocyamin.

„ 1128 „ 26 v. o. „ Benzkreatinin lies Benzglykocyamin.

„ 1129 „ 9 u. 16 v. o. statt Methylbenzkreatin lies Benzkreatin.

„ 1129 „ 10 v. o. statt Benzkreatin lies Benzglykocyamin.

„ 1132 „ 6 v. u. ist die ganze Zeile zu streichen.

„ 1135 „ 13 v. o. statt 101, 703 lies 10, 1703.

Seite 1139 Zeile 32 v. o. statt Diazobonzonitrilimid lies Diazobenzonitrilimid.
„ 1146 „ 11 v. u. „ in Alkohol und Aether lies in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether.
„ 1148 „ 27 v. u. „ $\frac{1}{2}H_2O$ lies $1\frac{1}{2}H_2O$.
„ 1149 „ 20 v. u. ist einzuschalten ($CO_2H:SO_3H:Cl = 1:3:4$).
„ 1150 „ 8 v. o. „ „ ($CO_2H:SO_3H:Br = 1:2:4$).
„ 1150 „ 12 v. o. „ „ ($CO_2H:SO_3H:Br = 1:3:4$).
„ 1154 „ 30 v. o. „ „ ($CO:Cl:Cl = 1:3:4$).
„ 1161 „ 7 v. o. „ „ ($CO_2H:CH_3:Cl = 1:3:4$).
„ 1161 „ 20 v. o. „ „ ($CO_2H:CH_3:Br = 1:3:4$).
„ 1162 „ 20 v. o. statt (v-)s-Oxy-m-Toluylsäure lies (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure.
„ 1163 „ 13 v. u. ist einzuschalten ($CO_2H:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:3:4:5$).
„ 1163 „ 2 v. u. „ „ ($CO_2H:NH_2:CH_3 = 1:3:4$).
„ 1165 „ 21 v. u. statt Benzylcyamid lies Benzylcyanid.
„ 1169 „ 3 v. o. „ o-Amido- lies o-Nitro-.
„ 1170 „ 1 v. o. „ $C_8H_5N_4ClO$ lies $C_8H_5N_4ClO_2$.
„ 1176 „ 18 v. u. „ α-Phenylbrompropionsäure lies Phenyl-β-Brompropinsäure.
„ 1177 „ 5 v. u. „ Carbostyryl lies Hydrocarbostyril.
„ 1178 „ 26 v. o. „ Hydrozimmtsäure lies p-Bromhydrozimmtsäure.
„ 1178 „ 20 v. u. „ $CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ lies $CH(NH_2).CH_2.CO_2H$.
„ 1181 „ 24 v. u. „ $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$ lies $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$.
„ 1182 „ 8 v. o. „ $4H_2O$ lies $6H_2O$.
„ 1227 „ 14 v. u. „ α-Dibrom lies β-Dibrom.
„ 1232 „ 5 v. o. „ kochendem lies kaltem.
„ 1246 „ 22 u. 25 v. u. statt Benzyltolyl lies Benzyltoluol.
„ 1249 „ 14 v. o. statt $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_3H_4.CH_3$ lies $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3$.
„ 1286 „ 8 v. u. „ ... amin lies ... methan.
„ 1304 „ 18 v. o. „ Naphtolazobenzolazo lies Naphtolazobenzol.
„ 1312 „ 23 v. o. „ Azo-m-Sulfonsäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure lies Azobenzoë-m-Sulfonsäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure.
„ 1319 „ 5 v. u. „ 1330 lies 1332.
„ 1332 „ 23 v. o. „ xH_2O lies $2H_2O$.
„ 1332 „ 3 v. u. „ Thierkohle lies schweflige Säure.
„ 1333 „ 14 v. u. „ Resorcin lies Hydrochinon.
„ 1357 „ 12 v. o. „ $C_{13}H_8O$ lies $C_{13}H_{10}O$.
„ 1360 „ 12 v. o. „ *A*. 210, lies *A*. 209.
„ 1363 „ 22 v. u. „ Dinitrotripyrogalloltriäthyläther lies Dinitropyrogalloltriäthyläther.
„ 1399 „ 23 v. u. „ 1:3:4 lies 1:4:3.
„ 1408 „ 10 v. o. „ 294 lies 194.
„ 1415 „ 1 v. u. „ H_2SO_{14} lies H_2SO_4.
„ 1424 „ 4 v. o. „ $C_{18}H_{18}O_2$ lies $C_{17}H_{18}O_2$.
„ 1451 „ 10 v. u. „ $Na_2.C_7H_3JO_3$ lies $Na_2.C_7H_3JO_3 + 5H_2O$.
„ 1452 „ 8 v. o. „ $Na_2.C_7H_2J_2O_3$ lies $Na_2.C_7H_2J_2O_3 + 6H_2O$.
„ 1453 „ 32 v. u. „ $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 2H_2O$ lies $+ 4H_2O$.
„ 1465 „ 12 v. u. „ $OH.C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H$ lies $OH.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CO_2H$.
„ 1500 „ 11 v. o. ist die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ einzuschalten.
„ 1502 „ 7 v. u. statt Oxynaphtoäsäure lies Oxynaphtoësäure.
„ 1509 „ 4 v. o. ist einzuschalten $= C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$.
„ 1515 „ 8 v. o. statt Kresolacetat lies Kreosolacetat.
„ 1545 „ 4 u. lies α-Säure. $C_9H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O(CO_2H:CO_2H:NO_2 = 1:3:5)$.
„ 1546 „ 9 v. o. ist einzuschalten ($CO_2H:CO_2H:NH_2 = 1:3:5$).
„ 1546 „ 26 v. u. statt α-Oxyisophtalsäure lies a-Oxyisophtalsäure.
„ 1546 „ 28 v. u. „ 266 lies 206.
„ 1578 „ 7 v. o. „ ANEERSON lies ANDERSON.
„ 1595 „ 16 v. o. „ $C_6H_4O_2(COH)_2$ lies $C_6H_4O_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$.
„ 1598 „ 1 v. o. „ $C_{24}H_{10}O_5$ lies $C_{24}H_{20}O_5$.
„ 1653 „ 30 v. o. „ Hydrasalicylamid lies Hydrosalicylamid.
„ 1689 „ 3 v. o. „ $C_{15}H_{12}O_3$ lies $C_{15}H_{12}O_2$.
„ 1689 „ 14 v. o. „ $C_{25}H_{10}O_5$ lies $C_{15}H_{10}O_5$.
„ 1737 „ 10 v. o. „ GRAEBRE lies GRAEBE.
„ 1748 „ 4 v. u. „ $C_{21}H_{14}N_2O_4$ lies $C_{21}H_{14}N_2O$.

Seite 1756 Zeile 12 v. o. ist einzuschalten $= \begin{array}{l} C_6H_4.C.O \\ \dot{C}_{10}H_6.\ddot{C}.\dot{O} \end{array}$

„ 1771 „ 22 v. o. statt *B.* 13 lies *B.* 12.

„ 1773 „ 25 v. o. „ 1852 lies 1862.

„ 1776 „ 3 v. o. „ Link-Issoterpen lies Links-Isoterpen.

„ 1813 „ 28 v. o. „ $C_{28}H_{24}O_{13}$ lies $C_{25}H_{24}O_{13}$.

„ 1819 „ 8 v. u. ist einzuschalten $+ 7H_2O$.

„ 1873 „ 25 v. u. statt Aether lies Alkohol.

„ 1877 „ 18 v. o. „ Tectonerythrin lies Tetronerythrin.

„ 1919 „ 21 v. o. „ lösliche lies unlösliche.

„ 1932 „ 6 v. u. „ $C_8H_{19}NO$ lies $C_8H_{17}NO$.

„ 1937 „ 19 v. u. „ 246° lies 46°.

„ 1943 „ 12 v. u. „ 22 % lösliche lies 22 % unlösliche.

„ 1981 „ 22 v. u. „ $C_{26}H_{48}NO_2$ lies $C_{26}H_{37}NO_3$.

„ 1993 „ 22 u. 27 v. u. statt Pinakolin lies Pikolin.

„ 2011 „ 34 v. o. ist einzuschalten (N:OH = 1:1').

„ 2012 „ 21 v. u. „ „ (N:OH = 1:3').

„ 2051 „ 14 v. u. statt Methenyltoluylendiamin lies Methenyltoluylenamidin.

